明細書

第4級アンモニウム塩および電解質並びに電気化学デバイス

5 技術分野

本発明は、第4級アンモニウム塩および電解質、電解液並びに電気化学デバイスに係る。詳しくは、有機溶媒に対する溶解性が高く、耐電圧、電気伝導性が高い電解質として使用できる機能性材料に関する。

10 背景技術

15

20

近年、バッテリーやキャパシタをはじめとする電気化学デバイスの出力密度、エネルギー密度向上の要求が高まっており、耐電圧性の観点から電解液は水系よりも有機系が多用されてきている。有機電解液としてはプロピレンカーボネートなどの有機溶媒にアルカリ金属塩や固体アンモニウム塩を溶解させた例が挙げられ、前者はリチウムイオン電池用の電解液として、後者は電気二重層キャパシタ用の電解液として使用されている。有機電解液は水系に比べて電気伝導性が劣っており、電気伝導性を向上するために有機溶媒や電解質に関する研究が数多くおこなわれてきた。この結果、特許文献1(特開平3-58526号公報)では電気二重層キャパシタの電解質として非対称型アンモニウム塩が示されている。テトラアルキルアンモニウム塩の種類と電気伝導性に関してはUeetal., J. Electrochem. Soc. 141(2989) 1994で詳細に検討されており、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートやトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートが用いられているのが一般的である。

25 こうした固体状電解質を溶媒に溶解させた非水電解液では、電解液の電気伝導 性は電解質の濃度とともに変化する。濃度の上昇とともに電解液中のイオン濃度

25

が増加することによって電気伝導度が増加するがやがて極大点に達する。電気伝 導度が極大点に達し減少し始めるのは電解液中にイオンの数が増すにつれて、溶 .媒-イオン、イオン-イオン間の相互作用の増大によって電解質が解離しにくく なり、同時に電解液の粘度が増加するためと考えられている。電解質濃度がさら に増加するとそれ以上解離できなくなり、電解質濃度が飽和する。したがって電 5 解質濃度を高めようとした場合には電解質が溶解しにくくなるといった問題があ った。また高濃度の電解質を溶解させた電解液を低温環境下で使用すると塩の析 出が生じ、電解液の電気伝導性が悪くなってしまうといった問題も生じる。電解 質の解離度を高めるには通常高誘電率溶媒が好まれ、プロピレンカーボネート、 エチレンカーボネート、アープチロラクトン等が使われてきた。また電解質には テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートやトリエチルメチルアンモニ ウムテトラフルオロボレート等が好適に用いられてきたが、これらの電解質は高 誘電率溶媒には比較的溶解するものの、常温において2M程度が限界であり、そ れ以上の濃度、又は低温域では結晶の析出が生じるといった不具合があった。ま た低誘電率溶媒にはほとんど溶解せず、電解液としては使用できないレベルであ . 15 った。

また高電圧を求める使用において、溶媒にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ケープチロラクトン等を使用した場合、電解質を高耐電圧タイプに変換しても溶媒の分解電圧に支配されてしまい、従来のキャパシタの動作電圧は2.5 V程度が上限であった。2.5 Vを超える電圧で動作させると電解液(主に溶媒)の電気化学的分解が起こり性能の著しい劣化、ガス発生等の好ましくない現象が発生する。ハイブリッド自動車、電気自動車のような移動体のエネルギーストレージデバイスとしてのキャパシタの応用においてはエネルギー密度の向上が求められており、動作電圧の向上はエネルギー密度を向上させる有効な手段であるが、従来の電解液では耐電圧を向上することが不可能であり、より耐電圧の高い、電解質、溶媒が求められていた。より耐電圧の高い溶媒として鎖状カー

20

25

ポネート系が上げられるが、誘電率の低いこれらの溶媒には従来のテトラエチル アンモニウムテトラフルオロボレートやトリエチルメチルアンモニウムテトラフ ルオロボレート等といった電解質は溶解度が低く、電解液としては使用できない レベルであった。

5 近年、融点を常温近傍にもつ塩、或いは融点が常温以下である塩(常温溶融塩)が見出されている。こうした塩は常温において固体であっても通常の電解質に比べて高濃度に有機溶媒に溶解することが知られている。また常温溶融塩は特定の有機溶媒とは任意の割合でまざり合う。それゆえ、従来の固体状電解質を有機溶媒に溶解しても達成できなかった高濃度の電解液が得られ、しかも高濃度でありながら低温環境下でも塩が析出するといった問題が生じにくい。さらに常温溶融塩は塩そのものが液体であるため、塩単体を電解液として使用することも可能である。

一方、常温溶融塩は液体でありながら、イオンのみからなることから蒸気圧が低く難燃性であることが知られている。それゆえ、常温溶融塩を有機溶媒に高濃度に溶解することにより、電解液を難燃化することが可能である。

代表的な常温溶融塩として1-xチルー3メチルイミダゾリウムテトラフロオロボレート($EMI \cdot BF_4$)が挙げられる。 $EMI \cdot BF_4$ は高い電気伝導性をもちリチウム二次電池や電気二重層キャパシタをはじめとする電気化学デバイスへの応用が検討されてきた。しかしながら、イミダゾリウム塩の電気化学的安定性は4 V程度であり、電気二重層キャパシタへ適用した場合、動作電圧は2. 5 V程度が上限となり、応用の幅が広がらない状況である。

近年、より広い電位範囲で安定な常温溶融塩が検討されている。例えば、特許文献2 (特許第2981545号公報)に示されるようなカチオン成分に脂肪族アンモニウム系の骨格を持つ常温溶融塩は5.8 V以上の耐電圧を有しリチウムニ次電池への適用が可能であるとされている。しかしながら、脂肪族アンモニウム骨格をカチオン成分にもつ常温溶融塩は一般に粘性が高く、電気伝導度が低い

10

という欠点がある。有機溶媒と混合することによって電気伝導性の改善は見られるが、従来の固体状電解質を有機溶媒に溶解した電解液が示す電気伝導性には及んでいない。

特許文献3(WO 02/076924号公報)には、アルコキシアルキル基を導入した脂肪族アンモニウム塩は非水系有機溶媒への溶解性に優れ、低温時における塩の析出が起こりにくいことが記載されているが、より有機溶媒に対する溶解性が高く、耐電圧、電気伝導性の高い電解質が求められている。

特許文献3に記載されているジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムをカチオンとする常温溶融塩を有機溶媒に溶解させた場合においても、従来の固体状電解質(例えば、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートなど)を有機溶媒に溶解した電解液が示す電気伝導度には及んでいない。また鎖状カーボネートへの溶解性も満足できるものではなく、より有機溶媒に対する溶解性が高く、耐電圧、電気伝導度の高い電解質が求められている。

本発明の目的は高い電気伝導性、耐電圧を有する第4級アンモニウム塩を提供 15 することにある。

本発明の目的は有機溶媒に対する溶解性が高く、耐電圧、電気伝導度の高い電解質を提供することにある。

本発明の目的は耐電圧、電気伝導性が高い電解液を提供することにある。

本発明の目的は溶媒に溶解した場合には、高濃度な電解質を含んだ電解液を提 20 供することができ、その結果、高電圧、高放電容量、大電流放電性能を有する電 気化学デバイスを提供することにある。

発明の開示

本発明は、式(1)で表される第4級アンモニウム塩であり電解質である。

10

15

20

$$\begin{array}{c|cccc}
 & X^{-} \\
 & R^{1} & R^{2}
\end{array}$$
(1)

(式中、 R^1 は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示し、 R^2 は、メチル基あるいはエチル基を示す。 X^- は、含フッ素アニオンを示す。)

また、式(2)で表される第4級アンモニウム塩であり電解質である。

(式中、X⁻は、含フッ素アニオンを示す。Meはメチル基を示す。)

本発明者らは、電気伝導性の向上という課題を解決できる新規化学物質を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、式(1)で表されるN,O-アセタール骨格構造を分子内に持つカチオンが、高い電気伝導性を持ち、中でも特にピロリジン骨格とN,O-アセタール基を持つアンモニウムカチオンが電気伝導性、耐電圧、有機溶媒に対する溶解性が高いことを見出した。

以下に本発明の実施の形態を説明する。

本発明は式(1)で表される第4級アンモニウム塩であり、第4級アンモニウムカチオンと含フッ素アニオンとから構成される。第4級アンモニウムカチオンの具体例としてはN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン(N- メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムカチオン)、N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-メトキシメチルーN-の一プロピルピロリジニウムカチオン、N-メトキシメチルーN-1 S0 ープロピルピロリジニウムカチオン、N-1 S1 S2 ープチル-S3 ー S4 ー S5 ー S5 ー S6 ー S7 ー S7 ー S8 ー S8 ー S9 ー S1 ー S1 ー S2 ー S3 ー S4 ー S5 ー S6 ー S7 ー S8 ー S9 ー S9 ー S9 ー S1 ー S1 ー S2 ー S3 ー S4 ー S5 ー S5 ー S6 ー S7 ー S8 ー S8 ー S9 ー S

ジニウムカチオン (N-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムカチオン)、 N-エトキシメチル-N-n-プロピルピロリジニウムカチオン、N-エトキシ メチルーN-isoープロピルピロリジニウムカチオン、N-n-ブチルーN-エトキシメチルピロリジニウムカチオン、N-iso-プチル-N-エトキシメ チルピロリジニウムカチオン、N-tert-ブチル-N-エトキシメチルピロ 5 リジニウムカチオンなどが挙げられ、より好ましくはN-メチルーN-メトキシ メチルピロリジニウムカチオン(N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウ ムカチオン)、NーエチルーNーメトキシメチルピロリジニウムカチオン、Nー エトキシメチルーN-メチルピロリジニウムカチオンなどが挙げられる。含フッ 10 素アニオンの具体例としては、例えばCF₃CO₂-、CF₃SO₃-、N(CF₃ SO_2) 2-, N ($CF_3CF_2SO_2$) 2-, C (CF_3SO_2) 3-, N (CF_3SO_2) $_{2}$) (CF $_{3}$ CO) $^{-}$ 、BF $_{4}$ $^{-}$ 、PF $_{6}$ $^{-}$ などが挙げられ、ただしF $^{-}$ は含まれない。 これらのうち好ましくはCF₃SO₃-、N(CF₃SO₂)₂-、N(CF₃CF₂ SO₂)₂-、C(CF₃SO₂)₃-などが挙げられ、より好ましくはCF₃CO₂-、 15 $N(CF_3SO_2)_2$ 、 BF_4 、 PF_6 などが挙げられる。特に好ましいのはN(CF₃SO₂)₂-、BF₄-である。これらのカチオン成分とアニオン成分との 組み合わせからなる塩のうち特に優れているのはN-メチル-N-メトキシメチ ルピロリジニウムテトラフルオロボレート(N-メトキシメチル-N-メチルピ ロリジニウムテトラフルオロボレート)、N-エチル-N-メトキシメチルピロ 20 リジニウムテトラフルオロボレート、N-エトキシメチル-N-メチルピロリジ ニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウ ムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(N-メトキシメチル-N-メチ ルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)、Nーエチルー N-メトキシメチルピロリジニウムピストリフルオロメタンスルフォニルイミド、 25 N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフ ォニルイミド、N – メチルーN – メトキシメチルピロリジニウムトリフルオロメ

10

本発明で得られる第4級アンモニウム塩は、常温で液状を示す常温溶融塩として、該塩そのものを電解液として用いることができる。この場合、1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を混合して用いてもよい。

本発明で得られる第4級アンモニウム塩を電解質として使用する場合は、適当な有機溶媒に混合して用いてもよく、有機溶媒としては、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、りン酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ラクトン化合物、鎖状エステル、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホン化合物などが挙げられる。例えば、以下の化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられ、好ましくは、プロピレンカーボネートが良い。

鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネー 15 ト、ジエチルカーボネートなどが挙げられ、好ましくは、ジメチルカーボネート、 エチルメチルカーボネートが良い。

リン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチルなどが挙げられる。

環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン 20 などが挙げられる。

鎖状エーテルとしては、ジメトキシエタンなどが挙げられる。

ラクトン化合物としては、アーブチロラクトンなどが挙げられる。

鎖状エステルとしては、メチルプロピオネート、メチルアセテート、エチルア セテート、メチルホルメートなどが挙げられる。

25 ニトリル化合物としては、アセトニトリルなどが挙げられる。 アミド化合物としては、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。 スルホン化合物としては、スルホラン、メチルスルホランなどが挙げられる。 好ましくは、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ニトリル化合物、スルホン化合物が良い。

これらの溶媒は1種類でも2種類以上を混合してもよい。好ましい混合有機溶

媒としては、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステル、例えば、エチレンカーボネ ートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネー ト、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートと ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、 プロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、鎖状炭酸カーボネート同士、 例えば、ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、スルホラン化合物 10 同士、例えば、スルホランとメチルスルホランが良い。更に好ましくは、エチレ ンカーボネートとエチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとエチル メチルカーボネート、ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートが良い。 本発明の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する場合、電解質濃度は0. 15 1 M以上であることが好ましく、より好ましくは 0.5 M以上であり、さらに好 ましいのは $1 \, \text{M以上}$ である。 $0.1 \, \text{M}$ に満たない場合には電気伝導性が低くなり、 電気化学デバイスの性能を低下させてしまう。上限濃度は、常温で液体の塩に関 しては、分離する濃度とする。分離しない場合は100%とする。また、常温で 固体の塩に関しては、塩が飽和する濃度を上限濃度とする。

本発明の電解質は本発明以外の電解質と混合使用することができる。本発明の電解質と混合して使用する電解質としては、たとえばアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩などが挙げられ、これらの電解質のうち1種類でも、2種類以上を併用し、混合して使用してもよい。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が挙げられ、例えば、6フッ化リン酸リチウム、プリカム塩、カリウム塩が挙げられ、例えば、6フッ化リン酸リチウム、研フッ化リチウム、過塩素酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸リチウム、スルホニルイミドリチウム、スルホニルメチドリチウムなどが挙げられ

·5.

10

15

20

25

るがこれらに限定するものではない。ナトリウム塩としては6フッ化リン酸ナトリウム、硼フッ化ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、スルホニルイミドナトリウム、スルホニルメチドナトリウムなどが挙げられる。カリウム塩としては6フッ化リン酸カリウム、硼フッ化カリウム、過塩素酸カリウム、トリフルオロスルホン酸カリウム、スルホニルイミドカリウム、スルホニルメチドカリウムなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。

4級アンモニウム塩としては、テトラアルキルアンモニウム塩、イミダゾリウ ム塩、ピラゾリウム塩、ピリジニウム塩、トリアゾリウム塩、ピリダジニウム塩、 などが挙げられるがこの限りではない。テトラアルキルアンモニウム塩としては、 テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラメチルアンモニウム テトラフルオロボレート、テトラプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、 テトラプチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメチルアンモニ ウムテトラフルオロボレート、トリメチルエチルアンモニウムテトラフルオロボ レート、ジメチルジエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルプ ロピルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルブチルアンモニウムテ トラフルオロボレート、ジメチルエチルプロピルアンモニウムテトラフルオロボ レート、メチルエチルプロピルプチルアンモニウムテトラフルオロボレート、N. Nージメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、NーエチルーNーメチル ピロリジニウムテトラフルオロボレート、NーメチルーNープロピルピロリジニ ウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-プロピルピロリジニウムテトラ フルオロボレート、N, Nージメチルピペリジニウムテトラフルオロボレート、 N-メチル-N-エチルピペリジニウムテトラフルオロボレート、N-メチル-N-プロピルピペリジニウムテトラフルオロボレート、N-エチル-N-プロピ ルピペリジニウムテトラフルオロボレート、N. N – ジメチルモルホリニウムテ トラフルオロボレート、N-メチル-N-エチルモルホリニウムテトラフルオロ

15

20

ボレート、N-メチル-N-プロピルモルホリニウムテトラフルオロボレート、 N-エチル-N-プロピルモルホリニウムテトラフルオロボレートなどが挙げら れるがこれらの限りではない。イミダゾリウム塩としては、1,3-ジメチルイ ミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート、1,3-ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレ ート、1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、 1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレートなどが 挙げられるがこれらの限りではない。ピラゾリウム塩としては1,2-ジメチル ピラゾリウムテトラフルオロボレート、1 -メチル-2 -エチルピラゾリウムテ トラフルオロボレート、1ープロピルー2-メチルピラゾリウムテトラフルオロ ボレート、1 - メチル - 2 - プチルピラゾリウムテトラフルオロボレートなどが 挙げられるがこれらの限りではない。ピリジニウム塩としてはN-メチルピリジ ニウムテトラフルオロボレート、Nーエチルピリジニウムテトラフルオロボレー ト、Nープロピルピリジニウムテトラフルオロボレート、Nープチルピリジニウ ムテトラフルオロボレートなどが挙げらるがこれらの限りではない。トリアゾリ ウム塩としては、1-メチルトリアゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチ ルトリアゾリウムテトラフルオロポレート、1-プロピルトリアゾリウムテトラ フルオロボレート、1-ブチルトリアゾリウムテトラフルオロボレートなどが挙 げられるがこれらの限りではない。ピリダジニウム塩としては1-メチルピリダ ジニウムテトラフルオロボレート、1-エチルピリダジニウムテトラフルオロボ レート、1ープロピルピリダジニウムテトラフルオロボレート、1ープチルピリ ダジニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらの限りではない。

4級ホスホニウム塩としては、テトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラメチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラプロピルホス ホニウムテトラフルオロボレート、テトラプチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルエ

チルホスホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルジエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリメチルプチルホスホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルエチルプロピルホスホニウムテトラフルオロボレート、メチルエチルプロピルプチルホスホニウムテトラフルオロボレートなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。これらは1種でも2種以上を併用してもよい。

尚、上記テトラフルオロボレートをビストリフルオロメタンスルホニルイミド、ヘキサフルオロホスフェート、トルフルオロアセテートに代えたものも含まれる。本発明の電解質と上記電解質とを混合し、電解質として使用する際、混合使用する上記電解質の上限濃度は電解質の析出あるいは分離を生じる濃度とする。混合使用する電解質の下限濃度は適用する電気化学デバイスの種類に拠る。例えば、電気二重層キャパシタの電解質として使用する際は、本発明の第4級アンモニウム塩だけでも使用可能なので、混合使用する電解質の下限濃度は0Mである。リチウム電池に使用する際は、少なくとも前記載リチウム塩を混合使用する。リチウム塩濃度は0.1 M以上、2.0 M以下であることが好ましく、より好ましくは0.1 5 M以上、1.5 M以下であることが好ましく、さらにより好ましいのは0.2 M以上、1.2 M以下である。特に好ましいのは0.3 M以上、1.0 M以下である。

本発明の第4級アンモニウム塩(1)は種々の方法で製造される。その代表的 20 な合成方法を下記反応式-1及び反応式-2で示す。

反応式-1に示す製造方法

15

20

式 (7) のアルキルピロリジン $(R^1$ は上記と同じ) と式 (8) の化合物 (R^1) ²は上記と同じでYはCⅠ、Br、Ⅰなどを示す)とを反応させることにより、 式(5)で表される第4級アンモニウム塩が製造され、次いで得られる式(5) 5 で表される第4級アンモニウム塩と式(9)で表される化合物とを反応させるこ とにより、XがY以外のXを示す式(1)で表される第4級アンモニウム塩が製 造される。式(9)においてMで示される原子はH又はNa、K、Li等のアル カリ金属原子、Ca、Mg、Ba等のアルカリ土類金属原子、Ag等の金属原子 を含む。XはCF₃CO₂、CF₃SO₃、N(CF₃SO₂)₂、N(CF₃CF₃ SO_2) ₂, C (CF₃SO₂) ₃, N (CF₃SO₂) (CF₃CO), BF₄, PF₆ などを示す。

式(7)のアルキルピロリジンと式(8)の化合物とを反応させることにより、 本発明の式(5)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。

出発原料として用いられる式(7)のアルキルピロリジンと式(8)で表され る化合物はいずれも公知物質である。式(7)のアルキルピロリジンとしてはメ チルピロリジン、エチルピロリジン、nープロピルピロリジン、isoープロピ ルピロリジン、n-ブチルピロリジン、iso-ブチルピロリジン、tert-ブチルピロリジンなどが挙げられる。式(8)の化合物としてはクロロメチルメ チルエーテル、プロモメチルメチルエーテル、ヨードメチルメチルエーテル、ク ロロメチルエチルエーテル、プロモメチルエチルエーテル、ヨードメチルエチル

エーテルなどが挙げられ、両者の反応は適当な溶媒中で行われる。

用いられる溶媒としては、式(7)のアルキルピロリジン及び式(8)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、nープタノール、tertーブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル、nーへキサン、nーへプタン等の脂肪族炭化水素、シクロへキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、トルエン等の芳香族炭化水素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、アセトン等のケトンが好ましい。斯かる溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。また溶媒は無水溶媒(水分1000pm以下)としての使用が特に好ましい。

式(7)のアルキルピロリジンと式(8)の化合物との使用割合としては、通 15 常前者1モルに対して後者を通常0.5~5モル、好ましくは0.9~1.2モル 使用する。

式(7)のアルキルピロリジンと式(8)の化合物との反応は、通常 $-30\sim100$ において行われ、更に詳しくは $-10\sim40$ にて行われる。一般に数時間 ~24 時間程度で完結する。

20 上記で得られる式(5)で表される第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物 との反応は、通常塩交換反応により行われる。

出発原料として用いられる式(9)の化合物は公知化合物であり、例えば、C F_3CO_2H 、 CF_3CO_2L i、 CF_3CO_2Na 、 CF_3CO_2K 、 CF_3SO_3H 、 CF_3SO_3L i、 CF_3SO_3Na 、 CF_3SO_3K 、HN (CF_3SO_2) 2、L i N (CF_3SO_2) 2、NaN (CF_3SO_2) 2、NaN ($CF_3CF_2SO_3$) 2、NaN ($CF_3CF_2SO_3$) 2、NaN ($CF_3CF_3SO_3$) 2、 $CF_3CF_3SO_3$ 2 $CF_$

 O_2) $_2$ 、KN (CF $_3$ CF $_2$ SO $_2$) $_2$ 、HC (CF $_3$ SO $_2$) $_3$ 、LiC (CF $_3$ SO $_2$) $_3$ 、NaC (CF $_3$ SO $_2$) $_3$ 、KC (CF $_3$ SO $_2$) $_3$ 、HN (CF $_3$ SO $_2$) (CF $_3$ CO)、LiN (CF $_3$ SO $_2$) (CF $_3$ CO)、NaN (CF $_3$ SO $_2$) (CF $_3$ CO)、KN (CF $_3$ SO $_2$) (CF $_3$ CO)、HBF $_4$ 、LiBF $_4$ 、NaBF $_4$ 、KBF $_4$ 、AgBF $_4$ 、HPF $_6$ 、LiPF $_6$ 、NaPF $_6$ 、KPF $_6$ 、AgPF $_6$ などが挙げられる。

この反応は適当な溶媒中で行われる。使用される溶媒としては、式(5)の第4級アンモニウム塩及び式(9)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例10 えば、水又はジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、nーブタノール、tertーブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの中でも、メタノール等の低級アルコール類、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、水が好ましい。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。

- 式(5)の第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常 $0.3\sim5$ モル、好ましくは $0.9\sim1.2$ モル使用する。
- 20 式(5)の第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との反応は、通常速やかに進行するので、例えば、両者を溶媒に溶解した溶液を5℃~150℃で10分~2時間程度反応させる。

上記各反応で得られる目的物は、通常の分離手段、例えば、遠心分離、濃縮、 洗浄、有機溶媒抽出、クロマトグラフィー、再結晶等の慣用の単離及び精製手段 により、反応混合物から容易に単離、精製される。

またハロゲンの混入を嫌う用途の場合、一度ハロゲン塩を中和、塩交換し、ハ

ロゲンを系外に除いた後、更に目的に応じた塩に変換することで、ハロゲンの混入を削減することも出来る。中和剤としては各種アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、有機アルカリ金属塩、銀塩等が挙げられる。具体的には炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸銀、硝酸銀、過塩素酸銀等が挙げられる。反応形式は先の式(1)で表される第4級アンモニウム塩を合成する手法にて行うことができ、脱ハロゲン中間体としては、式(6)で表すことができる。

 R^{1} N O R^{2} (6)

(式中、 R^1 は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 R^2 は、メチル基あるいはエチル基を示す。 Z^- は、1/2 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、1/2 SO_4^{2-} 、 $C1O_4^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 OH^- を示す。)

15 具体的には、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムカーボネート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムとドロキシド、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムスルホネート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムパークロレート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムハイドロカーカムアセテート、1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムハイドロカーボネート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムカーボネート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムとドロキシド、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムスルホネート、1-エトキシメチルー1-メチルピロリジニウムパークロレート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムハイドロカーボネアセテート、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムハイドロカーボネ

ート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムカーボネート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムとドロキシド、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムスルホネート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムアークロレート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムアセテート、1-エチル-1-メトキシメチルピロリジニウムハイドロカーボネート等が挙げられる。更に続く目的に応じた塩へ変換する手法も式(1)で表される第4級アンモニウム塩を合成する手法を適用できる。

式(5)の第4級アンモニウム塩からXがBF₄を示す式(1)の第4級アン モニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、式(5)の第4級アン . 10 モニウム塩を上記低級アルコールに溶解し、この溶液に所定量(例えば、硼フッ 化水素酸濃度70wt%以下)のメタノール硼フッ化水素酸、硼フッ化銀等のフ ッ化硼素塩を添加し、5℃~150℃で30分程度反応させる。反応により生成 するハロゲン化水素を留去し、またハロゲン化銀等のハロゲン塩を濾別し、濾液 を減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。尚、 15 ハロゲン化水素の留去には、例えば、遠心分離、熱時下N゚パブリング(例えば、 60℃~150℃)による留去、減圧による留去等を適用できる。上記方法で得 られた本発明の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する際には、水分がデ バイス性能に悪影響を与えるため、水分を十分に取り除く必要がある。水分は、 熱時下Nっパプリングによる留去、減圧による留去等を適用できるがこれらの手 20 法に限定されるわけではない。含水分量は100ppm以下であることが好まし く、より好ましくは50ppm以下、さらに好ましいのは30ppm以下であり、 特に好ましいのは10ppm以下である。

式(5)の第4級アンモニウム塩からXがN(SO₂CF₃)₂を示す式(1) の第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、式(5) 25 の第4級アンモニウムを水に溶解し、この溶液に所定量のピストリフルオロメタ ンスルホンイミドのアルカリ金属塩(ビストリフルオロメタンスルホンイミドの

10

15

20

25

リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)を添加し、0~50℃で30分~数時間反応する。生成する目的物を適当な溶媒(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等)で抽出し、抽出液を水で洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。上記方法で得られた本発明の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する際には、水分がデバイス性能に悪影響を与えるため、水分を十分に取り除く必要がある。水分は、熱時下N2パブリングによる留去、減圧による留去等を適用できるがこれらの手法に限定されるわけではない。含水分量は100ppm以下であることが好ましく、より好ましくは50ppm以下、さらにより好ましいのは30ppm以下であり、特に好ましいのは10ppm以下である。

またハロゲンの混入を嫌う用途の一般式(1)の第4級アンモニウム塩を製造 する場合の反応条件を具体的に示すと、一般式(5)の第4級アンモニウム塩を メタノール又は水等に溶解し、この溶液に所定量の炭酸ナトリウムや硫酸銀等の ハロゲン以外の金属塩を添加し、0~50℃で1時間程度反応させる。溶媒を減 圧濃縮、真空乾燥した後、反応により生成したハロゲン化金属塩が不溶で、第4 級アンモニウム塩が可溶な溶媒、例えば、ジクロロメタン等のハロゲン溶媒やイ ソプロパノール、ブタノール等のアルコール類等に再溶解し、ハロゲン塩を濾別 する。濾液を減圧濃縮し、乾燥することにより、大部分のハロゲンを除いた第4 級アンモニウム塩を製造することができる。更に目的塩が例えば含フッ素アニオ ン塩の場合、変換法を具体的に示すと、大部分のハロゲンを除いた第4級アンモ ニウム塩を水に溶解し、この溶液に所定量のビストリフルオロメタンスルホンイ ミドのアルカリ金属塩(ビストリフルオロメタンスルホンイミドのリチウム塩、 ナトリウム塩、カリウム塩等)やヘキサフルオロリン酸塩(ヘキサフルオロリン 酸カリウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸リチウ ム)を添加し、0~50℃で30分~数時間反応する。生成する目的物を適当な 溶媒(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等)で抽出し、抽出

液を水で洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥することにより、ハロゲンを極々微量に まで除いた目的化合物を製造することができる。

反応式-2に示す製造方法

5 式(10)のアルコキシピロリジン(R²は上記と同じ)と式(11)の化合物(R¹及びYは上記と同じ)とを反応させることにより、式(5)で表される第4級アンモニウム塩が製造され、次いで得られる式(5)で表される第4級アンモニウム塩と式(9)で表される化合物(M及びXは上記と同じ)とを反応させることにより、XがY以外のXを示す式(1)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。

式(10)のアルコキシピロリジンと式(11)の化合物とを反応させることにより、本発明の式(5)で表される第4級アンモニウム塩が製造される。

出発原料として用いられる式(10)のアルコキシピロリジンは公知の手法によって合成できる。例えばC. M. McLeod und G. M. Robins on, J. Chem. Soc. 119, 1470 (1921). G. M. Robinson und R. Robinson, J. Chem. Soc. 123, 532 (1923). Stewert, T. D; Bradly, W. E. J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 4172-4183. に例示されている。

20 式(10)のアルコキシピロリジンの一般的な合成方法は原料にピロリジン、

15

20

25

ホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒド、アルコール、炭酸アルカリを用いて合成する。使用割合はピロリジン1モルに対し、ホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒドを $0.5\sim3.0$ モル、好ましくは $0.6\sim1.5$ モル使用し、アルコールを $0.5\sim3.0$ モル、好ましくは $2.0\sim3.0$ モル使用し、炭酸アルカリを $0.2\sim3.0$ モル、好ましくは $0.4\sim1.0$ モル使用して行う。反応温度は $-5\sim100$ ℃で、反応時間は数時間 ~24 時間程度で終了する。目的物は抽出、精留により単離できる。

式(11)で表させる化合物は公知物質であり、例えばメチルクロライド、メチルプロマイド、メチルアイオダイド、エチルアイオダイド、エチルプロマイド、n-プロピルクロライド、n-プロピルプロマイド、n-プロピルアイオダイド、iso-プロピルクロライド、iso-プロピルプロマイド、iso-プロピルアイオダイド、iso-プロピルアイオダイド、n-ブチルクロライド、n-ブチルブロマイド、n-ブチルアイダイド、n-ブチルクロライド、n-ブチルブロマイド、n-ブチルアイダイド、n-ブチルクロライド、n-ブチルブロマイド、n-ブチルアイオダイド、n-ブチルクロライド、n-ブチルブロマイド、n-ブチルアイオダイド、n-ブチルクロライド、n-ブチルブロマイド、n-ブチルアイオダイド、n-ブチルクロライド、n-ブチルブロマイド、n-ブチルアイオダイド、n-ブチルブロマイド、n-ブチルブロマイド、n-ブチルブロマイド、n-ブチルアイオダイドなどが挙げられる。式(10)のアルキルピロリジンと式(11)の化合物との反応は適当な溶媒中で行われる。

用いられる溶媒としては、式(10)のアルコキルピロリジン及び式(11)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、nーブタノール、tertーブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル、nーへキサン、nーへプタン等の脂肪族炭化水素、シクロへキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、アセトン等のケトン、トルエン等の芳香族炭化水素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が好ましい。斯かる溶媒は、1種単独

20

で又は2種以上混合して使用できる。また溶媒は無水溶媒(水分1000ppm 以下)としての使用が特に好ましい。

式(10)のアルコキシピロリジンと式(11)の化合物との使用割合としては、通常前者1モルに対して後者を通常0.5~5モル、好ましくは0.9~1.2モル使用する。

式(10)のアルコキシピロリジンと式(11)の化合物との反応は、通常、 0~150℃において行われ、一般に24時間~72時間程度で完結する。低沸 点のハロゲン化アルキルで4級化する場合オートクレイブを使用することが好ま しい。

10 上記で得られる式(5)で表される第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物 との反応は、通常塩交換反応により行われる。

この反応は適当な溶媒中で行われる。使用される溶媒としては、式(5)の第4級アンモニウム塩及び式(9)の化合物を溶解し得、反応に悪影響を及ぼさない溶媒である限り、公知のものを広く使用できる。このような溶媒としては、例えば、水又はジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、nープタノール、tertープタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸プチル等のエステル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの中でも、メタノール等の低級アルコール類、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、水が好ましい。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して使用される。

- 式(5)の第4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との使用割合としては、 通常前者1モルに対して後者を通常0.3~5モル、好ましくは0.9~1.2モ ル使用する。
- 25 式(5)の4級アンモニウム塩と式(9)の化合物との反応は、通常速やかに 進行するので、例えば、両者を溶媒に溶解した溶液を5℃~150℃付近で10

10

15

分~2時間程度反応させる。

上記各反応で得られる目的物は、通常の分離手段、例えば、遠心分離、濃縮、 洗浄、有機溶媒抽出、クロマトグラフィー、再結晶等の慣用の単離及び精製手段 により、反応混合物から容易に単離、精製される。

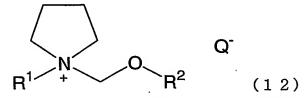
またハロゲンの混入を嫌う用途の場合、一度ハロゲン塩を中和、塩交換し、ハロゲンを系外に除いた後、更に目的に応じた塩に変換することで、ハロゲンの混入を削減することも出来る。中和剤としては各種アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、有機アルカリ金属塩、銀塩等が挙げられる。具体的には炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸銀、硝酸銀、過塩素酸銀等が挙げられる。反応形式は先の式(1)で表される第4級アンモニウム塩を合成する手法にて行うことができ、脱ハロゲン中間体としては、式(6)で表すことができる。

(式中、 R^1 は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 R^2 は、メチル基あるいはエチル基を示す。 Z^- は、1/2 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、1/2 SO_4^{2-} 、 $C1O_4^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 OH^- を示す。)

20 具体的には、1-メトキシメチルー1-メチルピロリジニウムカーボネート、 1-メトキシメチルー1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-メトキシメ チルー1-メチルピロリジニウムスルホネート、1-メトキシメチルー1-メチ ルピロリジニウムパークロレート、1-メトキシメチルー1-メチルピロリジニ ウムアセテート、1-メトキシメチルー1-メチルピロリジニウムハイドロカー ボネート、1ーエトキシメチルー1ーメチルピロリジニウムカーボネート、1ーエトキシメチルー1ーメチルピロリジニウムヒドロキシド、1ーエトキシメチルー1ーメチルピロリジニウムスルホネート、1ーエトキシメチルー1ーメチルピロリジニウムパークロレート、1ーエトキシメチルー1ーメチルピロリジニウムアセテート、1ーエトキシメチルー1ーメチルピロリジニウムハイドロカーボネート、1ーエチルー1ーメトキシメチルピロリジニウムカーボネート、1ーエチルー1ーメトキシメチルピロリジニウムカーボネート、1ーエチルー1ーメトキシメチルピロリジニウムフークロレート、1ーエチルー1ーメトキシメチルピロリジニウムアセコーメトキシメチルピロリジニウムアセコーメトキシメチルピロリジニウムアセコーストキシメチルピロリジニウムアセコーストキシスチルピロリジニウムアセコーストキシスチルピロリジニウムアセコーストキシスチルピロリジニウムアセコーストキシスチルピロリジニウムアークロレート、1ーエチルー1ーストキシスチルピロリジニウムアーカーボネート等が挙げられる。更に続く目的に応じた塩へ変換する手法も式(1)で表される第4級アンモニウム塩を合成する手法を適用できる。

またアルコキシピロリジンと酸エステル等を反応することで、ハロゲンを含まないハロゲンフリー中間体を製造できる。酸エステルとしては炭酸エステル、硫酸エステル、アルキルエステル、リン酸エステル等が挙げられ、中でも炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート等が挙げられ、反応は通常オートクレイブ中50~160℃にて行うことが効率的である。反応時間は数時間~48時間程度で十分である。

20 ハロゲンフリー中間体としては、式(12)で表すことができる。



(式中、 R^1 は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 R^2 は、メチル基あるいはエチル基を示す。 Q^- は R^1 O C O_2 $^-$ を示す。)

具体的には1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムメチルカーポネー

10

20

25

ト、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウムメチルカーボネート、1-エチルー1-メトキシメチルピロリジニウムエチルカーボネート等が挙げられる。 . 式(5)の第4級アンモニウム塩からXがBF₄を示す式(1)の第4級アン モニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、式(5)の第4級アン モニウム塩を上記低級アルコールに溶解し、この溶液に所定量(例えば、硼フッ 化水素酸濃度70wt%以下)のメタノール硼フッ化水素酸、硼フッ化銀等のフ ッ化硼素塩を添加し、5℃~150℃で30分程度反応させる。反応により生成 するハロゲン化水素を留去し、またハロゲン化銀等のハロゲン塩を濾別し、濾液 を減圧減圧濃縮し、乾燥することにより、目的化合物を単離することができる。 尚、ハロゲン化水素の留去には、例えば、遠心分離、熱時下N₂バブリング(例 えば、60℃~150℃)による留去、減圧による留去等を適用できる。上記方 法で得られた本発明の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する際には、水 分がデバイス性能に悪影響を与えるため、水分を十分に取り除く必要がある。水 分は、熱時下N。バブリングによる留去、減圧による留去等を適用できるがこれ らの手法に限定されるわけではない。含水分量は100ppm以下であることが 15 好ましく、より好ましくは50ppm以下、さらに好ましいのは30ppm以下

式 (5) の4級アンモニウム塩からXがN (SO₂CF₃) 2を示す式 (1) の 第4級アンモニウム塩を製造する場合の反応条件を具体的に示すと、式(5)の 第4級アンモニウムを水に溶解し、この溶液に所定量のピストリフルオロメタン スルホンイミドのアルカリ金属塩(ビストリフルオロメタンスルホンイミドのリ チウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)を添加し、0~50℃で30分~数時 間反応する。生成する目的物を適当な溶媒(例えば、ジクロロメタン、クロロホ ルム、酢酸エチル等)で抽出し、抽出液を水で洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥す ることにより、目的化合物を単離することができる。上記方法で得られた本発明 の第4級アンモニウム塩を電解質として使用する際には、水分がデバイス性能に

であり、特に好ましいのは10ppm以下である。

10

15

20

悪影響を与えるため、水分を十分に取り除く必要がある。水分は、熱時下 N_2 バブリングによる留去、減圧による留去等を適用できるがこれらの手法に限定されるわけではない。含水分量は100pm以下であることが好ましく、より好ましくは50pm以下、さらにより好ましいのは30ppm以下であり、特に好ましいのは10ppm以下である。

またハロゲンの混入を嫌う用途の一般式(1)の第4級アンモニウム塩を製造 する場合の反応条件を具体的に示すと、一般式(5)の第4級アンモニウム塩を メタノール又は水等に溶解し、この溶液に所定量の炭酸ナトリウムや硫酸銀等の ハロゲン以外の金属塩を添加し、0~50℃で1時間程度反応させる。溶媒を減 圧濃縮、真空乾燥した後、反応により生成したハロゲン化金属塩が不溶で、第4 級アンモニウム塩が可溶な溶媒、例えば、ジクロロメタン等のハロゲン溶媒やイ ソプロパノール、ブタノール等のアルコール類等に再溶解し、ハロゲン塩を濾別 する。濾液を減圧濃縮し、乾燥することにより、大部分のハロゲンを除いた第4 級アンモニウム塩を製造することができる。更に目的塩が例えば含フッ素アニオ ン塩の場合、変換法を具体的に示すと、大部分のハロゲンを除いた第4級アンモ ニウム塩を水に溶解し、この溶液に所定量のビストリフルオロメタンスルホンイ ミドのアルカリ金属塩(ピストリフルオロメタンスルホンイミドのリチウム塩、 ナトリウム塩、カリウム塩等)やヘキサフルオロリン酸塩(ヘキサフルオロリン 酸カリウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸リチウ ム)を添加し、0~50℃で30分~数時間反応する。生成する目的物を適当な 溶媒(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル等)で抽出し、抽出 液を水で洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥することにより、ハロゲンを極々微量に まで除いた目的化合物を製造することができる。

上記のように、本発明の第4級アンモニウム塩や該塩を有機溶媒に溶解した溶 25 液は、電気二重層キャパシタや二次電池などの電気化学デバイス用電解液として 使用することができる。

15

20

25

第4級アンモニウム塩を有機溶媒に溶解した溶液を電気化学デバイス用電解液として使用する場合、電解質濃度は0.1 M以上であることが好ましく、より好ましくは0.5 M以上であり、さらに好ましいのは1 M以上である。0.1 Mに満たない場合には電気伝導性が低くなり、電気化学デバイスの性能を低下させてしまう。上限濃度は、常温で液体の塩に関しては、有機溶媒と分離する濃度とする。分離しない場合は100%とする。また、常温で固体の塩に関しては、塩が有機溶媒に飽和する濃度を上限濃度とする。

本発明の第4級アンモニウム塩を用いて電気化学デバイス用電解液を好適に調製できる。本発明で得られる電解液は電気エネルギーを物理的な作用或いは化学的な作用により蓄積できる電気化学デバイスに使用できるが、電気二重層キャパシタやリチウム電池に好適に使用できる。

以下、本発明の第4級アンモニウム塩を用いた電気二重層キャパシタ用電解液の調製方法を説明する。本発明の第4級アンモニウム塩は塩単体が液体の場合はそれ自身、電解液として使用できるが、適当な有機溶媒と混合して使用してもよい。合成した第4級アンモニウム塩を扱う場合、或いは有機溶媒と混合する場合、作業をおこなう環境としては、水分が電気二重層キャパシタの性能に悪影響を与えるため、大気が混入しない環境であれば特に限定はしないが、アルゴンや窒素などの不活性雰囲気のグローブボックス内において調製作業することが好ましい。作業環境の水分は露点計で管理することができ、マイナス60℃以下であることが好ましい。マイナス60℃以上になると、作業時間が長くなる場合、電解液が雰囲気中の水分を吸収するため電解液中の水分が上昇してしまう。電解液中の水分はカールフィッシャー計で測定することができる。

本発明の第4級アンモニウム塩を有機溶媒に溶解した溶液を電気化学デバイス 用電解液として使用する場合、前記載の通り電解質濃度は電解液の電気伝導性の 観点から0.1 M以上であれば電解質の分離を生じない限り限定はしないが、好 ましいのは0.5 M以上であり、さらに好ましいのは1 M以上である。上限濃度

は電解質の析出および分離を生じない限り限定しない。使用する有機溶媒として は前記載の通り種々溶媒が挙げられるが、溶媒種によって誘電率や粘性、融点等 .の物性が異なるため、溶媒種と混合使用する本発明の第4級アンモニウム塩の組 み合わせに応じて、混合組成を決定するのが好ましい。例えば、Nーメトキシメ チルーN-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネ ートからなる電解液の場合、Nーメトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテ トラフルオロボレートの組成は10~80重量%が好ましく、より好ましくは1 5~70重量%、更に好ましくは20~60重量%である。Nーメトキシメチル N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとアセトニトリルからなる 電解液の場合、NーメトキシメチルーNーメチルピロリジニウムテトラフルオロ 10 ボレートの組成は10~90重量%が好ましく、より好ましくは20~70重 量%、更に好ましくは30~60重量%である。N-メトキシメチル-N-メチ ルピロリジニウムテトラフルオロボレートとジメチルカーボネートからなる電解 液の場合、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレ ートの組成は $40\sim90$ 重量%が好ましく、更に好ましくは $60\sim80$ 重量%で 15 ある。N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート とエチルメチルカーボネートからなる電解液の場合、N-メトキシメチルーN-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの組成は65~90重量%が好ま しく、更に好ましくは65~80重量%である。また有機溶媒を混合使用するこ 20ともでき、ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒を使用 する場合、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロポレ ートの組成は40~80重量%が好ましい。

本発明の第4級アンモニウム塩はリチウム電池用電解液に使用することもできる。電気二重層キャパシタ用電解液の調製時と同様に、水分がリチウム電池特性に悪影響を与えるため、調製作業をおこなう作業環境としては、露点が管理されたグロープボックス内が好ましい。

本発明の第4級アンモニウム塩は塩単体が液体の場合は第4級アンモニウム塩 にリチウム塩を溶解すれば電解液として使用できる。或いは本発明の第4級アン モニウム塩は適当な有機溶媒と混合し、リチウム塩を溶解すれば電解液として使 用できる。使用するリチウム塩は前記載の通り種々の塩が挙げられるが、塩の析 出が生じなければ特に限定はしない。リチウム塩濃度は0.1M以上、2.0M以 下であることが好ましく、より好ましくは0.15M以上、1.5M以下であるこ とが好ましく、さらにより好ましいのは0.2M以上、1.2M以下である。特に 好ましいのは0.3M以上、1.0M以下である。リチウム塩濃度が0.1Mに満 たない場合には充放電レートが大きい場合に電極近傍においてリチウムイオンの 枯渇が生じ、充放電特性が低下する。またリチウムイオン濃度が2.0 Mを超え ると電解液の粘度が高くなり、電気伝導性が低くなってしまう。なお、本発明の 第4級アンモニウム塩およびリチウム塩を形成するアニオンのうちいずれか一方 にはBF」が含まれていることが好ましい。その理由は定かではないが、テトラ フルオロボレートを含む場合には正極集電体として使用されるアルミニウムの表 面に不働態皮膜が形成され、アルミニウムの溶出を抑制できるためではないかと 15 考えられる。BF₄-の含有量イオン数が電解液中の全アニオン数の0.5%以上 になるように調製するのが好ましく、より好ましくは0.8%以上になるように 調製するのがよい。上限濃度は、BF」の含有イオン数が電解液中の全アニオン 数の100%とする。

また本電解液は有機溶媒に希釈して使用することもできる。使用できる有機溶 20 媒としては環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、 ニトリル化合物、及びスルホン化合物等があげられ、環状炭酸エステルではエチ レンカーボネートやプロピレンカーボネート等が、鎖状炭酸エステルではジメチ ルカーボネート、エチルメチルカーボネート等があげられ、環状エーテルではテ 25 トラヒドロフラン、ヘキサヒドロピラン等が、鎖状エーテルでは1,2-ジメト キシエタン等が、ニトリル化合物ではアセトニトリル等が、スルホン化合物では

10

15

25

スルホラン等があげられる。またこれらの溶媒は混合して用いることができ、エ チレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメ チルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、エチレン カーボネートとテトラヒドロフラン等があげられる。

なお本発明で使用される電解液には特定の有機添加剤を含むことが好ましい。 特定の有機添加剤とは下記(式A)、(式B)、(式C)で表される化合物を指す。 その理由は、該有機添加剤を含むことにより、リチウム電池負極表面にSEI (Solid Electrolyte Interface) として知られるリチウムイオン選択的透過膜・ が形成され、常温溶融塩を形成するアンモニウムカチオンの分解や負極材料への 挿入を抑制できるためと考えられる。その結果、安定した充放電特性が得られる。 これらの有機添加剤は種類によっては希釈有機溶媒としての機能も併せ持つ物質 もある。(式A) で表される構造を有するものとして例えばエチレンカーボネー ト、ビニレンカーボネート、プチレンカーボネートなどが挙げれられ、(式B) の構造を有するものとして例えばエチレントリチオカーボネート、ビニレントリ チオカーボネートなどが挙げられ、(式C)の構造を有するものとしては例えば エチレンサルファイトなどが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。 これらの添加剤は1種類でも2種類以上を混合してもよい。これら(式A)、(式 B)、(式C)で表される有機添加剤の含有量は、使用する有機添加剤がすべて (式A)、(式B)、(式C)で表される構造を有する有機添加剤であってもよいが、 好ましいのは全電解液重量に対するこれらの有機添加剤の割合が1重量%以上、 20 40重量%以下であり、さらに好ましいのは1重量%以上、30重量%以下であ り、特に好ましいのは1重量%以上、20重量%以下であり、さらに最適な濃度 は1重量%以上、10重量%以下である。1重量%以下の場合には負極表面に十 分な皮膜が形成されないため、常温溶融塩の分解や挿入が生じてしまう。

$$R^{3}-O(CO)-O-R^{4}$$
 (式A)
 $R^{5}-S-(CS)-S-R^{6}$ (式B)

. . 5

10

15

20

25

$$R^7 - O(SO) - O - R^8$$
 (式C)

(R³~R⁸は炭素数が1~3の飽和炭化水素基或いは不飽和炭化水素基を表し、 $R^3 \ge R^4$ 、 $R^5 \ge R^6$ 、 $R^7 \ge R^8$ が単結合或いは2重結合或いは3重結合で互い に結びつき環を形成していてもよい。)

以上のようにして得られる本発明の電解液を用いて電気二重層キャパシタを好 適に作製できる。この電気二重層キャパシタの一例としては、例えば、図7に示 すようなものを挙げることができる。以下、図7と共に説明を続ける。

図7は、本発明の電気二重層キャパシタの断面を示す図面である。図中、41 は電気二重層キャパシタ、42は第一の容器体、43は第一の電極、44は第二 の容器体、45は第二の電極、46は隔膜、47は非電導性材料、48は電解液 を示す。

第一の容器体42及び第一の電極43、第二の容器体44及び第二の電極45 はそれぞれ電気的に接続する。しかし、第一の電極42と第二の電極45の間は、 隔膜46により隔離されている。この第一の電極43及び第二の電極45は、対 向配置されていることが好ましい。

上記第一の容器体42及び第二の容器体44は、電解液48により腐食されな い電導性の物質であれば良く、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼等の材料が 使用される。一方、これと電気的に接続する第一の電極43及び第二の電極45 は、電導性のものであれば良いが、高容量を得るためにその表面積が大きい多孔 性電極であることが望ましく、例えば、電導性物質の粉末をバインダーと混合し て成型したものが好ましく用いられる。また、電導性物質の粉末をバインダーと ともにピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものをアルミニウム 箔等の集電体に塗工後、乾燥して得たシート状電極が好ましく用いられる。電導 性物質としては、活性炭粉末、活性炭繊維等の炭素材料;貴金属酸化物材料;導 電性高分子材料等が用いられるが、このうち炭素材料が安価であるため好ましい。 更に、第一の電極43と第二の電極45の間に挟み込まれ、これらを隔離する隔

15

20

25

膜6としては、電解液が通過しやすく、電子伝導に関しては絶縁体で、化学的に 安定な材質であれば特に限定はないが、レーヨン系抄紙、ポリオレフィン系多孔 質フィルム、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、セルロース等が好適 に用いられる。

5 本発明の電気二重層キャパシタは、上記した第一の容器体42と第二の容器体44の間を電解液48で満たし、更に非電導性材料47で電気的に接続しないように密封することにより製造される。

電解液48としては、前記したものが使用されるが、その充填は、充填される容器体等を真空乾燥した後、不活性ガスを満たしたグローブボックス内で電解液8を注液し、エージングを施すことにより行うことが好ましい。なお真空乾燥は、120~300℃で加熱して行うことが好ましく、その時間は、キャパシタのサイズにもよるが、5~100時間程度行うことが好ましい。また、エージングは、電極、特に活性炭等で製造された多孔性電極の細孔深部までイオンを吸着させ、微量に含まれる不純物を電気的に分解させるために行われるものであり、室温にて、2~3 Vの範囲で、5~100時間程度の充電を行うことが好ましい。最後に好ましくは減圧脱泡し、本発明の電気二重層キャパシタを完成させる。

以上のようにして製作される本発明の電気二重層キャパシタは、第一の容器体42及び第二の容器体44が、それぞれの内面側で第一の電極43と第二の電極45の集電体となると共に、それぞれの外面側を第一の電極43と第二の電極45の接続端子として用いることができる。

以上のようにして得られる本発明の電解液を用いてリチウム二次電池を好適に作成できる。本発明のリチウム二次電池の形態は、コイン型、円筒型、角型、ラミネート等挙げられるが、特に限定されるわけではない。本発明のリチウム二次電池の一例としては、例えば、図9に示すコイン型セルの形態を挙げることができる。以下、図9と共に説明を続ける。コイン型セルは、正極・負極の電極がセパレータを介して配置され、これら正極・負極の活物質層およびセパレータに電解

WO 2005/003108

液が含浸されている。1対の正極・負極およびセパレータが図9に示すようにスペーサー、スプリングとともに正極缶および負極缶内部にガスケットを介してかしめられ、密閉される。

本発明で使用する正極としては、活物質として、例えばLiCo〇 $_2$ 、LiNi $_2$ 〇 $_2$ 、LiNi $_{1-x-y}$ Со $_x$ М $_1$ М $_2$ Со $_x$ О $_2$ 、LiNi $_{1-x-y}$ Со $_x$ М $_1$ М $_2$ Со $_x$ М $_2$ Со $_x$ М $_3$ П $_4$ 等のリチウムと遷移 金属との複合酸化物、 $_3$ TiO $_2$ 、 $_4$ 等の酸化物、 $_4$ TiO $_3$ 下e S 等の硫化物などが挙げられるが、電池容量・エネルギー密度の観点からリチウムと遷移金属との複合酸化物が好ましい。これらの正極活物質を正極として成型する際には、公知の導電助剤や結着剤とともに加圧成型でき、または正極活物質を公知の導電

公知の導電助剤や結着剤とともに加圧成型でき、または正極名物質を公知の導電 助剤や結着剤とともにピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたもの をアルミニウム箔等の集電体に塗工後、乾燥して得ることができる。

また本発明で使用する負極としては、リチウム金属、リチウム金属と他金属との合金、リチウムイオンが挿入脱離する材料が使用される。リチウム金属と他金属との合金としてはLi-Al、Li-Sn、Li-Zn、Li-Siなどが挙げられ、またリチウムイオンが挿入脱離する材料としては樹脂やピッチ等を焼成したカーボン材料やこれらのカーボン材料にホウ素化合物を添加したカーボン材料、天然黒鉛などを使用できる。これらの負極材料は単独で用いても、2種以上を混合して使用することもできる。これらの負極材料を負極として成型する際には、

20 公知の導電助剤や結着剤とともに加圧成型でき、または負極活物質を公知の導電 助剤や結着剤とともにピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたもの を銅箔等の集電体に塗工後、乾燥して得ることができる。

また、本発明で使用するセパレータとしては、電解液が通過しやすく、絶縁体で、 化学的に安定な材質であれば特に限定はない。

25 本発明の第4級アンモニウム塩およびこれを含有する電解液は耐電圧、電気伝 導性が高く、有機溶媒に対する溶解性が高く、電気化学デバイスの電解液として 好適である。電気化学デバイスとしては、例えば、電気二重層キャパシタ、二次電池、色素増感型太陽電池、エレクトロクロミック素子、コンデンサなどが例示されるがこの限りではない。特に好適な電気化学デバイスは電気二重層キャパシタ、二次電池である。

5

10

図面の簡単な説明

図1は本発明の電気二重層キャパシタの断面図である。

図2は本発明の電気二重層キャパシタの構成図である。

図3は連続的に2.5 Vの電圧を1000時間印加した際の円筒型電気二重層 キャパシタの静電容量の変化を示すグラフである。

図4は連続的に2.5 Vの電圧を1000時間印加した際の円筒型電気二重層 キャパシタの抵抗の変化を示すグラフである。

図5は連続的に2.5 Vの電圧を1000時間印加した際の円筒型電気二重層 キャパシタのガス発生量の変化を示すグラフである。

15 図6は他の構造を有する電気二重層キャパシタの断面図である。

図7は更に他の構造を有する電気二重層キャパシタの断面図である。

図8は電気二重層キャパシタに印加した電圧と反応電流の関係を示すグラフである。

図9はコイン型リチウム二次電池の断面図である。

20 図10は実施例77の充放電曲線である。

発明を実施するための最良の形態

以下に参考例、実施例、試験例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、何らこれに限定されるものではない。

25 実施例1

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライド (N-メトキシメ

チルーN-メチルピロリジニウムクロライド)の合成

N-メチルピロリジン(試薬:東京化成製)30.0gを120gのトルエンに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル(試薬:東京化成製)31.2gを1時間で滴下した。5℃にて1時間攪拌し、除々に昇温、室温にて10時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得られた固体を150gのトルエン、150gのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し53.7gの目的物(白色固体)を得た。

 $^{1}H-NMR$ (D₂O) δ ppm:

実施例 2

2.08 (br 4H), 2.96 (s 3H), 3.31 (m 2H), 3.47 (m 10 2H), 3.55 (s 3H), 4.50 (s 2H)

N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート) の合成 実施例 1 で製造したN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライ

ド(N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド)15.0gを MeOH35gに溶解し、 $30\%HBF_4$ のメタノール溶液27.83gを添加した。減圧下、塩化水素と過剰の HBF_4 を除き目的物(薄黄色液体)19.6gを得た。

 $^{1}H-NMR$ (d-DMSO) δ p p m:

20 2.07 (br 4H), 3.00 (s 3H), 3.42 (m 4H), 3.60 (s 3H), 4.62 (s 2H)

実施例3

15

NーメチルーNーメトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(NーメトキシメチルーNーメチルピロリジニウムビストリフル

25 オロメタンスルフォニルイミド)の合成

実施例 1 で製造したN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライ

ド(N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド) 15.0gを水85gに溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(試薬:Aldrich製) 26.9gを添加した。30分攪拌した後、クロロホルムを添加し、抽出した。有機層は50gの水にて15回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物33.4gを得た。

 $^{1}H-NMR$ (d-DMSO) δ ppm:

2.08 (br 4H), 3.00 (s 3H), 3.42 (m 4H), 3.59 (s 3H), 4.63 (s 2H)

実施例4

5

10 実施例 2 で製造した N - メチル - N - メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N - メトキシメチル - N - メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート) の電気伝導度、耐電圧の測定をおこなった。

電気伝導度の測定にはRadiometer社製電気伝導度メーターを使用した。測定セルにはRadiometer社製CDC641Tを使用した。

耐電圧の測定には3極式電気化学セルを使用した。作用極として、φ1.0 m m、電極面積0.0079 c m⁻²のグラシーカーボン電極(BAS株式会社製)、参照極としてφ0.5 mmの銀ワイヤー(株式会社ニラコ製、純度99.99%)、対極としてφ0.5 mm×50 mmの自金電極(BAS株式会社製、11-2233)を使用した。リニアスイープボルタンメトリーをおこない、酸化電流密度および還元電流密度が0.5 mA c m⁻²になる電位を別々に調べた。これらの電位の差を耐電圧とした。なお電位の挿引印加速度は50 mV s⁻¹とした。電気化学測定には北斗電工製、HZ-3000を使用した。測定結果を表1に示した。実施例5

実施例4と同様な手法にて実施例3で製造したN-メチル-N-メトキシメチ 25 ルピロリジニウムピストリフルオロメタンスルフォニルイミド (N-メトキシメ チル-N-メチルピロリジニウムピストリフルオロメタンスルフォニルイミド)

10

の電気伝導度、耐電圧の測定をおこなった。測定結果を表1に示した。 実施例6

実施例2で製造したN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート) とプロピレンカーボネート (キシダ化学株式会社製、リチウムパッテリーグレード) を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表2に示した。

実施例2で製造したN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート) とアセトニトリル (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード) を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表3に示した。

実施例8

実施例7

15 実施例3で製造したN-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)とプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表4に示した。

比較例1

NーメトキシエチルーNーメチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの合成

N-メチルピロリジン(試薬:東京化成製)31.10gを124.30gのト 25 ルエンに溶解し、窒素置換した。27℃下プロモエチルメチルエーテル(試薬: アルドリッチ製)61.22gを1時間で滴下した。除々に昇温し、60~7 0℃にて37時間攪拌し、反応を終了した。室温まで冷却し、生じた固体を窒素下濾別した。70gのトルエンにて洗浄した後、減圧乾燥した(茶褐色固体 78.99g)。得られた固体は200gのアセトンに懸濁し、室温にて攪拌洗浄、窒素下濾別した(×2回繰り返した)。減圧乾燥し、収量62.64gを得た。着色があった為、水131.83gに溶解し、活性炭(カルボラフィン 武田薬品工業㈱製)6.00gを加え12時間90~95℃にて攪拌処理した。室温まで、冷却し、活性炭を濾別した。減圧濃縮、減圧乾燥し、収量58.34gを得た。アセトン200.48g、クロロホルム27.22gの混合溶媒に加熱溶解し、再結晶した。生成した白色固体は窒素下濾別し、アセトン50gにて洗浄、減圧乾燥し、NーメトキシエチルーNーメチルピロリジニウムブロマイド34.10gを得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

- 2.24 (m 4H), 3.15 (s 3H), 3.40 (s 3H), 3.65 (m 6H), 3.83 (m 2H)
- 記録したN-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムプロマイド40.0gをMeOH40.0gに溶解し、30wt $\%HBF_4$ のメタノール溶液54.0gを添加した。130Cの加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰の HBF_4 を除き目的物(白色固体)39.9gを得た。
- 20 2.22 (m 4H), 3.10 (S 3H), 3.39 (S 3H), 3.58 (m 6H), 3.81 (m 2H)

上記で製造したN-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート) を、実施例4と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

25 比較例 2

10

N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスル

フォニルイミド (N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムピストリフル オロメタンスルフォニルイミド)を合成し、実施例4と同様な測定をおこなった。 測定結果を表1に示した。

比較例3

10

15

25

5 N-メトキシメチル-N-メチルピペリジニウムテトラフルオロボレートの合 成

Nーメチルピペリジン(試薬:東京化成製)54.50gを脱水アセトン(試薬:和光純薬製)700gに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル(試薬:東京化成製を蒸留精製)44.30gを1時間で滴下した。滴下終了後は15℃以下にて5時間攪拌し、反応を終了した。5℃まで冷却し、生成した固体を窒素下濾別した。400gのアセトンにて洗浄した後、減圧乾燥した。得られた白色固体はアセトン550gに懸濁し、還流下30分攪拌した。濾過し、アセトン300gにて洗浄した(2回繰り返した)。減圧乾燥し、目的物(NーメトキシメチルーNーメチルピペリジニウムクロライド)66.0gを得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

 $1.60 \sim 1.96$ (m 6H), 3.05 (s 3H), 3.35 (m 4H), 3.69 (s 3H), 4.65 (s 2H)

続いて、上記で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピペリジニウムクロ ライド 3 5.0 gをMe OH 3 5.0 gに溶解し、3 0 w t %HBF 4のメタノー ル溶液 5 9.9 gを添加した。1 3 0 ℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩 化水素と過剰のHBF 4およびメタノールを除き目的物 4 3.7 gを得た。

¹H-NMR (CD 3OD) δ p p m:

 $1.55 \sim 2.00$ (m 6 H), 3.04 (s 3 H), 3.34 (m 4 H), 3.67 (s 3 H), 4.62 (s 2 H)

上記で製造したN-メチル-N-メトキシメチルピペリジニウムテトラフルオ

ロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルピペリジニウムテトラフルオロボレート) を、実施例4と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。 比較例4

N-メチル-N-メトキシメチルピペリジニウムピストリフルオロメタンスル フォニルイミド (N-メトキシメチル-N-メチルピペリジニウムピストリフル オロメタンスルフォニルイミド)を合成し、実施例4と同様な測定をおこなった。 測定結果を表1に示した。

比較例5

N-メトキシメチル-N-メチルモルホリニウムテトラフルオロボレートの合 10 成

Nーメチルモルホリン (試薬:東京化成製) 92.13gを脱水2ープタノン (試薬:和光純薬製) 670gに溶解し、窒素置換した。5 $\mathbb C$ 下クロロメチルメチルエーテル (試薬:東京化成製を蒸留精製) 76.47gを1時間で滴下した。 滴下終了後は15 $\mathbb C$ 以下にて2 時間攪拌し、反応を終了した。5 $\mathbb C$ まで冷却し、

- 15 生成した固体を窒素下濾別した。500mlの2-ブタノンにて洗浄した後、減圧乾燥した。得られた白色固体はアセトン500mlに懸濁し、還流下30分攪拌した。濾過し、アセトン500mlにて洗浄した(2回繰り返した)。減圧乾燥し、目的物(N-メトキシメチル-N-メチルモルホリニウムクロライド)150.46gを得た。
- 20 ${}^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

3.22(s 3H), 3.36~3.42(m 2H), 3.52~3.61(m 2H), 3.71(s 3H), 4.01(m 4H), 4.77(s 2H) 続いて、上記で製造したN-メトキシメチル-N-メチルモルホリニウムクロライド30.0gをMeOH30.0gに溶解し、30wt%HBF₄のメタノール溶液50.8gを添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰のHBF₄およびメタノールを除き目的物37.2gを得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

3. 19 (s 3H), 3. 31 (m 2H), 3. 52 (m 2H), 3. 70 (s 3H), 4. 00 (m 4H), 4. 72 (s 2H)

上記で製造したN-メチル-N-メトキシメチルモルフォリニウムテトラフル オロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルモルフォリニウムテトラフルオロボレート) を用い、1Mのプロピレンカーボネート溶液を調製した。実施例4と同様な測定法で耐電圧を測定した。測定結果を表1に示した。

比較例6

N-メチル-N-メトキシメチルモルフォリニウムビストリフルオロメタンス 10 ルフォニルイミド (N-メトキシメチル-N-メチルモルフォリニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)を合成し、実施例4と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

比較例7

15

NーエチルーN-メトキシメチルーN, N-ジメチルアンモニウムテトラフル オロボレートの合成

エチルジメチルアミン(試薬:東京化成製)47.50gを脱水アセトン(試薬:和光純薬製)300gに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル(試薬:東京化成製を蒸留精製)52.30gを1時間で滴下した。滴下終了後は15℃以下にて5時間攪拌し、反応を終了した。5℃まで冷却し、生のした固体を窒素下濾別した。150gのアセトンにて洗浄した後、減圧乾燥した。NーエチルーNーメトキシメチルーN,Nージメチルアンモニウムクロライド(白色固体)85.90gを得た。

 ${}^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

1.35 (m 3H), 3.03 (s 6H), 3.40 (q 2H), 3.68 (s 2H), 4.61 (s 2H)

続いて、上記で製造したN-エチル-N-メトキシメチル-N, N-ジメチル

アンモニウムクロライド 40.0 g を MeOH40.0 g に溶解し、30wt%H B F_4 のメタノール溶液 80.0 g を添加した。130 C の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰の HBF_4 およびメタノールを除き目的物 51.6 g を得た。

 $5 {}^{1}H-NMR (CD_{3}OD) \delta ppm:$

1.34 (m 3H), 3.00 (s 6H), 3.38 (q 2H), 3.66 (s 3H), 4.57 (s 2H)

上記で製造したジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート (N-エチル-N-メトキシメチル-N, N-ジメチルアンモニウムテトラフルオロボレート)を用い、実施例4と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

比較例8

10

15

ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(N-エチル-N-メトキシメチル-N, N-ジメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)を合成し、実施例4と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

比較例9

N, NージエチルーNーメトキシエチルーNーメチルアンモニウムテトラフル オロボレートの合成

ジエチルメチルアミン(試薬:東京化成製)35.53gを161.37gのトルエンに溶解し、窒素置換した。27℃下プロモエチルメチルエーテル(試薬:アルドリッチ製)68.00gを1時間で滴下した。除々に昇温し、60~70℃にて44時間攪拌し、反応を終了した。室温まで冷却し、生じた固体を窒素下濾別した。70gのトルエンにて洗浄した後、減圧乾燥した(茶褐色固体 67.30g)。着色が激しい為、水131.52gに溶解し、活性炭(カルボラフィン 武田薬品工業㈱製)7.02gを加え12時間90~95℃にて攪拌処理

した。室温まで、冷却し、活性炭を濾別した。減圧濃縮、減圧乾燥し、収量 5.8.3.4 gを得た。アセトン 2.0.0.4.8 g、クロロホルム 2.7.2.2 g の混合溶媒に加熱溶解し、再結晶した。生成した白色固体は窒素下濾別し、アセトン 5.0 g にて洗浄、減圧乾燥し、目的物(N,N-ジェチル-N-メトキシェチル-N-メチルアンモニウムプロマイド) <math>4.7.5.8 gを得た。

 ${}^{1}H-NMR (CD_{3}OD) \delta ppm$:

1.35 (m 6H), 3.07 (s 3H), 3.39 (s 3H), 3.40 \sim 3.57 (m 6H), 3.80 (m 2H)

続いて、上記で製造したN, NージエチルーNーメトキシエチルーNーメチル 10 アンモニウムプロマイド 3 0.0 g を M e O H 3 0.0 g に溶解し、 3 0 w t % H B F $_4$ のメタノール溶液 4 0.8 g を添加した。 1 3 0 $^{\circ}$ の加熱下、窒素気流中 にて、副生する塩化水素と過剰のH B F $_4$ およびメタノールを除き目的物 3 0.2 g を得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

15 1.33 (m 6 H), 3.03 (s 3 H), 3.38 (s 3 H), 3.39 \sim 3. 52 (m 6 H), 3.77 (m 2 H)

上記で製造したジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (N, NージエチルーNーメトキシエチルーNーメチルアンモニウムテトラフルオロポレート)を用い、実施例4と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

比較例10

20

25

ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムピストリフルオロメタンスルフォニルイミド(N, NージエチルーNーメトキシエチルーNーメチルアンモニウムピストリフルオロメタンスルフォニルイミド)を合成し、実施例4と同様な測定をおこなった。測定結果を表1に示した。

比較例11

N, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート(TEMA)

トリエチルメチルアンモニウムクロライド(試薬:東京化成製)100gをメタノール100gに溶解し、 $30wt%HBF_4$ のメタノール溶液200.0gを添加した。30分攪拌するとトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートの結晶が析出した。溶液を濾過後、結晶をイソプロピルアルコールで洗浄してから、130の加熱下、窒素気流中にて乾燥し、副生した塩化水素と過剰の HBF_4 およびメタノール、イソプロピルアルコールを除き目的物(白色固体)127.1gを得た。

- 10 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:
 - 1.31 (m 9H), 2.95 (S 3H), 3.34 (q 6H)

上記で製造したトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート(N, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート)を、1 Mのプロピレンカーボネート溶液を調整した。実施例4と同様な測定法で耐電圧を測定した。測定結果を表1に示した。

比較例12

15

20

上記で製造したN-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート) とプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表5に示した。

比較例13

上記で製造したN-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボ レート) とアセトニトリルを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表6に示した。

比較例14

上記で製造したジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (N, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート) とプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表7に示した。

比較例15

5

15

上記で製造したトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート (N, N, N-トリエチルーN-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート) とプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表8に示した。

比較例16

トリメチルヘキシルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (N-ヘキシル-N, N, N-トリメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルフォニィルイミド) とプロピレンカーボネートを種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表9に示した。

〔表1〕

	第4級アン カチオン成分	モニウム塩 アニオン成分	性状 (25℃)	伝導度 / mScm ⁻¹ (25℃)	耐電圧 / V
実施例4	\bigcirc	BF ₄	液体	7. 1	6. 1
実施例5		TFSI-	液体	5. 4	5. 7
比較例1		BF ₄	液体	2. 8	· 5. 4
比較例2	N.€ O	TFSI.	液体	3. 7	5. 5
比較例3		. BF ₄	液体	0. 9	6. 0
比較例4) Nito	TFSI ⁻	液体	2. 5	5. 9
比較例5		BF ₄	固体	· <u>-</u>	5. 6
比較例6	N ¹	TFSI-	液体	1.0	6. 1
比較例7		BF ₄	液体	4. 4	6. 1
比較例8		TFSI-	液体	4. 4	5. 8
比較例9		BF ₄	液体	1. 2	5. 6
比較例10		TFSI ⁻	液体	2. 5	5. 8
比較例11	i c	BF ₄	固体		6. 0

BF₄- (テトラフルオロボレート)

TFSI (ピストリフルオロメタンスルフォニルイミド)

5

〔表2〕

第4級アンモニウム塩: NーメチルーNーメトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (NーメトキシメチルーNーメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
1. 8	2. 1
8. 9	8. 5
10	9. 3
17. 8	13. 1
20	13. 9
30	15. 7
40	15. 8
50	15. 4
60	14. 5
70	13. 1
80	11. 5
90	9. 4
100	7. 1

〔表3〕

5

第4級アンモニウム塩: N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート)

溶媒:アセトニトリル (AN)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
. 0	0
2. 7	9. 8
10	28. 7
13. 2	34. 7
20	44. 5
. 25	49. 7
30	53. 9
40	59. 1
50	60. 1
60	56. 2
70	47. 5
80	35. 1
90	20. 8
100	7. 1

〔表4〕

第4級アンモニウム塩: N-メチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)

5 溶媒:プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
. 0	.0
3. 6	1. 9
10	5. 0
16. 8	7. 7
20	8. 8
30	11. 3
40	12. 4
50 .	12. 5
60	11. 8
70	10. 7
80	9. 4
90	7. 8
100	5. 4

〔表5〕

第4級アンモニウム塩: N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラ 10 フルオロボレート (N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフル オロボレート)

濃度(%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0 ·	0
·10	8. 9
20	12. 2
30	13. 2
40	13. 0
50	11. 8
60	10. 1
70	8. 2
80	6. 3
90	4. 5
100	2. 8 :

〔表6〕

第4級アンモニウム塩: N-メチル-N-メトキシエチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (N-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート)

溶媒:アセトニトリル (AN)

濃度(%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0 ·
10	27. 2
. 20	41. 7
30	49. 2
40	51. 9
50	50. 3
60	44. 8
70	36. 0
80	25. 3
90	14. 1
100	2. 8

10 〔表7〕

第4級アンモニウム塩:ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムテトラフル

オロボレート (N, NージエチルーNーメトキシエチルーNーメチルアンモニウムテトラフルオロボレート)

溶媒:プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
10	8. 5
20	11. 8
30	12. 6
40	12. 0
50	10. 4
60	8. 5
70	6. 6
80	4. 8
- 90	3. 1
100	1. 2

5 .

〔表8〕

第4級アンモニウム塩:トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート (N, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート)

溶媒:プロピレンカーボネート (PC)

10

濃度(%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0.
10	10. 0
20	14. 1
30	15. 4
38	15.0(飽和)
40	飽和
50	飽和
60	飽和
70	飽和
80	飽和
90	飽和
100	飽和

〔表9〕

第4級アンモニウム塩:トリメチルヘキシルアンモニウムビストリフルオロメタ ンスルフォニィルイミド (N-ヘキシル-N, N, N-トリメチルアンモニウムビ ストリフルオロメタンスルフォニィルイミド)

5 溶媒:プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
10	4. 3
20	6. 9
30 .	8. 3
40	8. 6
50	8. 2
60	7. 1
. 70	5. 6
80	3. 8
90	2. 2
100	1. 0

実施例9

NーメトキシメチルーNーメチルピロリジニウムクロライドの合成

- N-メチルピロリジン(試薬:東京化成製を精留により精製 ピロリジン、水 含有量共に0.1%以下)50.0gを292.0gの脱水アセトン(水含有量0.1%以下)に溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル(試薬:東京化成製を蒸留精製)47.3gを1時間で滴下した。5℃にて1時間攪拌し、5~15℃以下にて4時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得5れた固体を120gのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し92.5gの目的物(白色固体)を得た。
 - $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:
 - 2.22 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.60 (m

. 2

10

20

2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H) 実施例10

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライドの合成

Nーメチルピロリジン(試薬:東京化成製)30.0gを150gのトルエに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル(試薬:東京化成製)31.2gを1時間で滴下した。5℃にて1時間攪拌し、除々に昇温、室温にて10時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得られた固体を150gのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し53.7g白色固体を得た。得られた第4級アンモニウム塩をアセトン150gに懸濁し5時間攪拌した。濾過、洗浄、乾燥し白色固体48.3gを得た。続き得られた第4級アンモニウム塩はクロロホルム/アセトン(1/6(W/W))420gで再結晶、減圧乾燥し36.2gの目的物(白色固体)を得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

2. 2 2 (m 4 H), 3. 1 1 (s 3 H), 3. 4 6 (m 2 H), 3. 6 0 (m 15 2 H), 3. 6 7 (s 3 H), 4. 6 5 (s 2 H)

実施例11

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムプロマイドの合成 N-メチルピロリジン17.0gを160gの脱水アセトン (水0.1%以下) に溶解し、窒素置換した。<math>5 \mathbb{C} 下プロモメチルメチルエーテル (試薬:東京化成製) 24.6gを1.5時間で滴下した。5 \mathbb{C} \mathbb{C} 以下にて4時間攪拌し、反応を終了した。反応液を濾別し、得られた固体を160gのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し30.9gの目的物 (白色固体) を得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

2.21 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.48 (m 2H), 3.60 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H) 実施例12 実施例13

15

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムアイオダイドの合成 N-メチルピロリジン(試薬:東京化成製を精留により精製 ピロリジン、水

含有量共に0.1%以下) 2.46gを21.74gの脱水2ープタノン(水0.

1%以下)に溶解し、窒素置換した。5℃下ヨードメチルメチルエーテル(試

薬:Aldrich製を精留により精製) 5.07gを1.5時間で滴下した。5
 ~15℃にて5時間攪拌し反応を終了した。反応液を濾別し、濾液を減圧乾燥し
 6.40gの目的物(薄赤褐色液体)を得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

2.23 (m 4H), 3.13 (s 3H), 3.50 (m 2H), 3.62 (m 10 2H), 3.68 (s 3H), 4.68 (s 2H)

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムアイオダイドの合成パラホルムアルデヒド(試薬:和光純薬製)25.3gと炭酸カリウム58.3gをメタノール81.0gに懸濁させ、ピロリジン(試薬:東京化成製)60.0gを室温下1時間かけて滴下した。滴下終了後は昇温し、70℃で3時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し濾過した。濾液は精留し無色透明液体メトキシ

メチルピロリジン68.9gを得た。得られたメトキシメチルピロリジンはアセトン600gに溶解し、ヨウ化メチル93.6gを添加し、窒素置換したオートクレイプ中80℃にて3日間攪拌した。濾過し、濾液を減圧乾燥することで目的

20 物 (赤褐液体) 107.3 gを得た。

メトキシメチルピロリジンの¹H-NMRデータ

 $^{1}H-NMR$ (CDCl₃) δ ppm:

1.77 (m 4H), 2.76 (m 4H), 3.31 (s 3H), 4.14 (s 2H)

25 N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムアイオダイドの¹H-NMRデ -タ $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

2.23 (m 4H), 3.13 (s 3H), 3.50 (m 2H), 3.62 (m 2H), 3.68 (s 3H), 4.68 (s 2H)

実施例14

 NーメトキシメチルーNーメチルピロリジニウムカーボネートの合成 炭酸ナトリウム(和光純薬製)1.60gを脱イオン水18gに溶解し、NーメトキシメチルーNーメチルピロリジニウムクロライド5.01gを添加した。 室温で0.5時間反応し反応を終了した。濃縮真空乾燥した後、残さにエチルアルコール100mlを加え不溶の塩化ナトリウムを除いた。ジクロロメタンに溶
 解し、メンブランフィルターによる再濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物5.

 ${}^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

2.21 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.47 (m 2H), 3.59 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.64 (s 2H)

15 実施例15

20

41gを得た。

NーメトキシメチルーNーメチルピロリジニウムスルホネートの合成 硫酸銀 (和光純薬製) 3.14gを脱イオン水400mlに溶解し、NーメトキシメチルーNーメチルピロリジニウムクロライド3.34gを添加した。室温で0.5時間反応し反応を終了した。生じた塩化銀を濾過し、濃縮真空乾燥した。メタノールに溶解し、メンブランフィルターによる再濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物3.99gを得た。

¹H-NMR (CD₃OD) δppm:

2.21 (m 4H), 3.11 (s 3H), 3.48 (m 2H), 3.61 (m 2H), 3.67 (s 3H), 4.65 (s 2H)

25 実施例16

NーメトキシメチルーNーメチルピロリジニウムパークロレートの合成

過塩素酸ナトリウム(和光純薬製)5.91gをエチルアルコール77gに溶解し、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド7.99gを添加した。室温で1.5時間反応し反応を終了した。生じた塩化ナトリウムを濾過し、濃縮真空乾燥した。ジクロロメタンに溶解し、メンブランフィルターによる再濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物10.94gを得た。

¹H-NMR (CD₃OD) δppm:

2.21 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.58 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.61 (s 2H)

実施例17

- NーメトキシメチルーNーメチルピロリジニウムフルオライドの合成フッ化カリウム(和光純薬製)0.44gを脱イオン水11gに溶解し、NーメトキシメチルーNーメチルピロリジニウムパークロレート1.74gを添加した。室温で1.5時間反応し反応を終了した。メタノール100mlを添加し濾過した。濃縮真空乾燥した後、ジクロロメタンに溶解しメンプランフィルターによる再濾過を行った。濃縮乾燥し目的物1.05gを得た。
 - $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:
 - 2.20 (m 4H), 3.09 (s 3H), 3.46 (m 2H), 3.58 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.60 (s 2H)

実施例18

- N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムメチルカーボネートの合成 メトキシメチルピロリジン10.00gと炭酸ジメチル117.39gをオート クレイプに添加した。120Cにて24時間反応した。生じた固体を濾過し、炭酸ジメチルにて洗浄した。減圧乾燥し、目的物10.70gを得た。
 - ${}^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:
- 25 2.21 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.34 (s 3H), 3.45 (m 2H), 3.58 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.62 (s 2H)

実施例19

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムアセテートの合成 酢酸ナトリウム(和光純薬製)9.46gをメタノール95gに溶解し、N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド19.10gを添加した。

5 室温で1.5時間反応し反応を終了した。濾過した後、濃縮真空乾燥した。残さにジクロロメタン100mlを加えメンブランフィルターによる濾過を行い、減圧濃縮、乾燥し目的物20.38gを得た。

¹H-NMR (CD₃OD) δppm:

1.89 (s 3H), 2.20 (m 4H), 3.10 (s 3H), 3.44 (m 2H), 3.60 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.61 (s 2H) 実施例 20

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの合成

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.59 (s 2H)

実施例21

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドの合成

実施例14で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムカーボ 25 ネート 5.32 g を水 24 g に溶解し、室温下、リチウムピストリフルオロメタ ンスルフォニルイミド(試薬:Aldrich製) 9.53 g を添加した。30

分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は50gの水にて6回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物10.89gを得た。 $^1H-NMR(CD_3OD)\delta ppm:$

2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.42 (m 2H), 3.56 (m 5 2H), 3.65 (s 3H), 4.57 (s 2H) 実施例22

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムピストリフルオロメタンスルフォニルイミドの合成

実施例16で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムパーク ロレート2.45gを水10gに溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメ タシスルフォニルイミド (試薬:Aldrich製) 3.06gを添加した。30分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は50gの水にて 6回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物3.28gを得た。 1 H-NMR (CD $_3$ OD) δ ppm:

15 2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.42 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.57 (s 2H) 実施例23

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドの合成

実施例18で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムメチルカーボネート10.50gにメタノール100gを加え、室温下、ピストリフルオロメタンスルフォニルイミド(試薬:Aldrich製)14.70gを添加した。30分攪拌した後、濃縮乾固した。ジクロロメタン、水を添加し、抽出した。有機層は100gの水にて6回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液なの目的物14.71gを得た。

¹H-NMR (CD₃OD) δppm:

2.19 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.42 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.57 (s 2H)

実施例24

10

25

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムトリフルオロメタンスルホラ 5 ートの合成

実施例10で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド30.0gをMeOH30.0gに溶解し、35wt%トリフルオロメタンスルホン酸のメタノール溶液80.0gを添加した。130Cの加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰のトリフルオロメタンスルホン酸およびメタノールを除き目的物49.0gを得た。

得られた化合物の電気伝導度、耐電圧の測定を実施例 4 と同様におこなった。 1 H - NMR (CD $_{3}$ OD) δ p p m :

2.20 (m 4H), 3.09 (s 3H), 3.45 (m 2H), 3.57 (m 2H), 3.66 (s 3H), 4.59 (s 2H)

15 性状 (25℃):液体

伝導度 (25℃): 4.9mScm⁻¹

耐電圧: 5.7 V

実施例25

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムトリフルオロアセテートの合 20 成

トリフルオロ酢酸ナトリウム14.94gをメタノール100gに溶解し、室温下、NーメトキシメチルーNーメチルピロリジニウムクロライド18.20gを添加した。1時間攪拌した後、減圧濃縮、真空ポンプにて減圧乾燥した。ジクロロメタン500m1に溶解し、メンプランフィルターによる濾過を行い、減圧

¹H-NMR (CD₃OD) δppm:

濃縮、乾燥し目的物である無色液体26.52gを得た。

2.20 (m 4H), 3.09 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.57 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.59 (s 2H)

実施例26

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムヘキサフルオロホスフェート 5 の合成

実施例10で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド20.0gを水120gに溶解し、ポタシウムヘキサフルオロホスフェート22.2gを添加すると白色固体が析出した。30分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は120gの水で6回洗浄した後、乾燥した。白色固体の目的物25.1gを得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ p p m:

2.19 (m 4H), 3.07 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.55 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.56 (s 2H)

実施例27

10

20

15 N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムヘキサフルオロホスフェート の合成

実施例15で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムスルホネート2.85gを水15gに溶解し、室温下、ヘキサフルオロリン酸カリウム (ステラケミファ製) 2.65gを添加した。1時間攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は30gの水にて6回洗浄した後、減圧濃縮、減圧乾燥し目的物1.51gを得た。

¹H-NMR (CD₃OD) δppm:

2.19 (m 4H), 3.07 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.55 (m 2H), 3.65 (s 3H), 4.56 (s 2H)

25 実施例 2 8

N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス (ペンタフルオロエタン

スルホニル) イミドの合成

実施例 10 で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド 15.0 gを水 50 gに溶解し、リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド 35.1 gを添加した。30分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は 50 gの水で 10 回洗浄した後、乾燥した。無色液体の目的物 31.4 g を得た。

実施例29

N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライドの合成

N-メチルピロリジン(試薬:東京化成製を精留により精製 ピロリジン、水 10 共に 0.1%以下)87.0gを510gの脱水アセトン(水 0.1%以下)に溶解し、窒素置換した。3℃下クロロメチルエチルエーテル(試薬:東京化成製を蒸留精製)96.6gを1時間で滴下した。5℃にて1時間攪拌し、5~15℃以下にて4時間攪拌し、反応を終了した。反応終了後濃縮し、真空ポンプにより減圧乾燥した。2ープタノン/アセトン混合溶媒(8/2=V/V)700m1 を加え、-30℃にて再結晶した。濾過、2ープタノン/アセトン混合溶媒にて

洗浄した後、減圧乾燥し目的物である153.1gの白色結晶を得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

1.30 (t 3H), 2.23 (m 4H), 3.12 (s 3H), 3.47 (m 2H), 3.60 (m 2H), 3.89 (q 2H), 4.71 (s 2H)

20 実施例30

N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの合 成

実施例29で製造したN-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド30.0gをMeOH30.0gに溶解し、30wt%HBF₄のメタノール 溶液51.3gを添加した。130℃の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰のHBF₄およびメタノールを除き目的物37.2gを得た。 得られた化合物の電気伝導度、耐電圧の測定を実施例 4 と同様におこなった。 1 H-NMR (CD $_{3}$ OD) δ p p m :

1. 29 (t 3H), 2. 20 (m 4H), 3. 08 (s 3H), 3. 44 (m 2H), 3. 56 (m 2H), 3. 86 (q 2H), 4. 63 (s 2H)

5 性状 (25℃):液体

伝導度 (25℃): 5.4mScm⁻¹

耐電圧: 6.0 V

実施例31

. 15

N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムピストリフルオロメタンスル 10 フォニルイミドの合成

実施例29で製造したN-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムクロライド15.5gを水92gに溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(試薬:Aldrich製)30.0gを添加した。30分 攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は200gの水にて6回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物31.8gを得た。

得られた化合物の電気伝導度、耐電圧の測定を実施例4と同様におこなった。 1 H-NMR (CD₃OD) δ p p m :

1.29 (t 3H), 2.21 (m 4H), 3.08 (s 3H), 3.43 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.86 (q 2H), 4.62 (s 2H)

20 性状 (25℃):液体

伝導度 (25℃): 5.0 mS c m⁻¹

耐電圧: 5.7 V

実施例32

NーエチルーNーメトキシメチルピロリジニウムクロライドの合成

25 N-エチルピロリジン(試薬:東京化成製を精留により精製 ピロリジン、水 共に0.1%以下)34.71gを189gの脱水アセトン(水0.1%以下)に 溶解し、窒素置換した。 5 \mathbb{C} 下クロロメチルエチルエーテル(試薬:東京化成製を蒸留精製) 28.18 gを 1 時間で滴下した。 5 \mathbb{C} にて 5 時間攪拌し反応を終了した。濾過、 100 gのアセトンにて洗浄、減圧乾燥し白色固体 50.08 gを得た。

5 ${}^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

1.36 (m 3H), 2.17 (m 4H), 3.41 \sim 3.64 (m 6H), 3.64 (s 3H), 4.59 (s 2H)

実施例33

N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの合 10 成

実施例 32 で製造したN-エチルーN-メトキシメチルピロリジニウムクロライド 29.5 gをMeOH 30.0 gに溶解し、30 w t % HBF_4 のメタノール溶液 50.4 gを添加した。130 Cの加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰の HBF_4 およびメタノールを除き目的物 36.5 gを得た。

15 ${}^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

1.33 (m 3H), 2.16 (m 4H), 3.41 \sim 3.62 (m 6H), 3.62 (s 3H), 4.54 (s 2H)

実施例34

25

N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスル 20 フォニルイミドの合成

実施例 32 で製造したN-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムクロライド 15.38 gをx 88 g に溶解し、室温下、リチウムピストリフルオロメタンスルフォニルイミド(試薬:A1 d r i c h 製) 30.13 g を添加した。 30 0 分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は 200 g の水にて 7 回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物 30.5 g を得た。 1 H-NMR(CD_3 OD) δ p p m:

1.33 (m 3H), 2.16 (m 4H), 3.39~3.62 (m 6H), 3.62 (s 3H), 4.54 (s 2H)

実施例35

「N-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムクロライドの合成

N-エチルピロリジン(試薬:東京化成製を精留により精製 ピロリジン、水共に0.1%以下)34.90gを203gの脱水アセトン(水0.1%以下)に溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルエチルエーテル(試薬:東京化成製を蒸留精製)33.27gを1時間で滴下した。5℃にて5時間攪拌し反応を終了した。-30℃まで冷却し、濾過、100gの冷アセトンにて洗浄、減圧乾燥し52.10gの目的物を得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ p pm:

1.27~1.37 (m 6H), 2.18 (m 4H), 3.41~3.68 (m 6H), 3.84 (q 2H), 4.64 (s 2H) 実施例36

15 N-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムテトラフルオロボレートの合 成

実施例 35で製造したN-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムクロライド 25.0 gをMeOH 25.0 gに溶解し、30 w t %HBF $_4$ のメタノール溶液 36.7 gを添加した。130 C の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰のHBF $_4$ およびメタノールを除き目的物 30.4 gを得た。

 ${}^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ p p m:

1. $26 \sim 1.36$ (m 6H), 2. 16 (m 4H), $3.39 \sim 3.61$ (m 6H), 3.83 (q 2H), 4.59 (s 2H)

実施例37

20

N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムクロライドの合成 N-プロピルピロリジン36.33gを186gの脱水アセトン(水0.1%以

下) に溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルエチルエーテル(試薬:東京 化成製を蒸留精製) 25.76gを1時間で滴下した。5℃にて5時間攪拌し反 応を終了した。濾過、100gのアセトンにて洗浄、減圧乾燥し白色固体58. 10gを得た。

5 ${}^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

0.99 (t 3H), 1.76 (m 2H), 2.18 (m 4H), 3.28 \sim 3.64 (m 6H), 3.63 (s 3H), 4.58 (s 2H)

実施例38

N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートの 10 合成

実施例 3 7 で製造したN-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムクロライド 2 8. 0 gをM e OH 2 8. 0 g に溶解し、 3 0 w t 8 H B F $_4$ のメタノール溶液 4 4 . 4 g を添加した。 1 3 0 $\mathbb C$ の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰のHBF $_4$ およびメタノールを除き目的物 3 4 . 0 g を得た。

15 ${}^{1}H-NMR$ (CD,OD) δppm :

1.00 (t 3H), 1.75 (m 2H), 2.16 (m 4H), 3.26 \sim 3.62 (m 6H), 3.61 (s 3H), 4.54 (s 2H)

実施例39

N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムビストリフルオロメタンス 20 ルフォニルイミドの合成

実施例37で製造したN-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムクロライド15.31gを水71gに溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(試薬:Aldrich製)28.01gを添加した。30分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は200gの水にて7回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物32.10gを得た。

 ${}^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

1.00 (t 3H), 1.74 (m 2H), 2.16 (m 4H), 3.26~3.61 (m 6H), 3.61 (s 3H), 4.54 (s 2H) 実施例40

N-エトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムクロライドの合成 N-プロピルピロリジン36.22gを200gの脱水アセトン(水0.1%以下)に溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルエチルエーテル(試薬:東京化成製を蒸留精製)30.25gを1時間で滴下した。5℃にて5時間攪拌し反応を終了した。濾過、100gのアセトンにて洗浄、減圧乾燥し白色固体53.
 30gを得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

1.01 (t 3H), 1.31 (t 3H), 1.76 (m 2H), 2.18 (b r 4H), 3.31 (m 2H) 3.50 (m 2H), 3.61 (m 2H), 3.84 (q 2H) 4.63 (s 2H)

15 実施例41

20

N-エトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートの 合成

実施例 40 で製造したN-エトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムクロライド 30.0 gをMeOH30.0 gに溶解し、30 w t % HBF $_4$ のメタノール溶液 44.4 g を添加した。 130 % の加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰のHBF $_4$ およびメタノールを除き目的物 35.9 g を得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

1.00 (t 3H), 1.28 (t 3H), 1.75 (m 2H), 2.16 (b r 4H), 3.29 (m 2H) 3.47 (m 2H), 3.56 (m 2H), 3.

25 82 (q 2H) 4.59 (s 2H) 実施例 42 N-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムクロライドの合成 N-イソプロピルピロリジン40.00gを脱水2-ブタノン(試薬:和光純薬製)361gに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルメチルエーテル (試薬:東京化成製を蒸留精製)28.76gを0.5時間で滴下した。滴下終了後は除々に昇温し室温にて10時間攪拌し、反応を終了した。5℃まで冷却し、生成した固体を窒素下濾別した。200m1の2-ブタノンにて洗浄した後、減圧乾燥し、目的物66.40gを得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ p p m:

1.41 (m 6H), 2.15 (m 4H), 3.58 (m 4H), 3.60 (s 3H), 3.84 (m 1H), 4.60 (s 2H) 実施例43

NーメトキシメチルーNーイソプロピルピロリジニウムテトラフルオロボレー トの合成

実施例 42で製造したN-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウム 15 クロライド 30.0 gをMeOH 30.0 gに溶解し、30 wt %HBF $_4$ のメタ J-ル溶液 47.6 gを添加した。130 C の加熱下、窒素気流中にて、副生す
る塩化水素と過剰の HBF_4 およびメタノールを除き目的物 36.7 gを得た。 ^1H-NMR (CD_3OD) δ p p m:

1.40 (m 6H), 2.14 (m 4H), 3.54 (m 4H), 3.59 (s 20 3H), 3.82 (m 1H), 4.57 (s 2H)

実施例44

N-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムビストリフルオロメタ ンスルフォニルイミドの合成

実施例42で製造したN-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウム 25 クロライド15.48gを水90gに溶解し、室温下、リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(試薬:Aldrich製)27.98gを添加し

実施例45

た。30分攪拌した後、ジクロロメタンを添加し、抽出した。有機層は200g の水にて10回洗浄した後、減圧濃縮し、乾燥した。無色液体の目的物26.8 4gを得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ ppm:

5 1.42 (m 6H), 2.13 (m 4H), 3.55 (m 4H), 3.59 (s 3H), 3.82 (m 1H), 4.56 (s 2H)

N-エトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムクロライドの合成 N-イソプロピルピロリジン40.09gを脱水2-ブタノン(試薬:和光純

10 薬製)361gに溶解し、窒素置換した。5℃下クロロメチルエチルエーテル (試薬:東京化成製を蒸留精製)33.54gを0.5時間で滴下した。滴下終了 後は除々に昇温し室温にて10時間攪拌し、反応を終了した。5℃まで冷却し、 生成した固体を窒素下濾別した。200mlの2ープタノンにて洗浄した後、更200mlのアセトンにて洗浄した。減圧乾燥し、目的物55.72gを得た。

15 ${}^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ p pm:

1.29 (t 3H) 1.43 (m 6H), 2.15 (m 4H), 3.57 (m 4H), 3.83 (q 2H), 3.85 (m 1H), 4.66 (s 2H) 実施例46

N-エトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムテトラフルオロボレー 20 トの合成

実施例45で製造したN-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムクロライド30.0gをMeOH30.0gに溶解し、30wt $%HBF_4$ のメタノール溶液47.6gを添加した。130Cの加熱下、窒素気流中にて、副生する塩化水素と過剰の HBF_4 およびメタノールを除き目的物36.7gを得た。

25 ¹H-NMR (CD₂OD) δppm:

1.28 (t 3H) 1.41 (m 6H), 2.14 (m 4H), 3.55 (m

4H), 3.81 (m 3H), 4.62 (s 2H)

比較例17

テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (TEA)

テトラエチルアンモニウムプロマイド(試薬:東京化成製) 120gをメタノール 120gに溶解し、30w t% HBF_4 のメタノール溶液 172g を添加した。 30分 攪拌するとテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの結晶が析出した。溶液を濾過後、結晶をイソプロピルアルコールで洗浄してから、130 の加熱下、窒素気流中にて乾燥し、副生した臭化水素と過剰の HBF_4 およびメタノール、イソプロピルアルコールを除き目的物(白色固体) 118g を得た。

 $^{1}H-NMR$ (CD₃OD) δ p p m:

1.28 (m 12H), 3.29 (q 8H)

実施例47

10

15

20

実施例30で製造したN-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表10に示した。実施例48

実施例33で製造したN-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表11に示した。実施例49

実施例36で製造したN-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムテトラ フルオロボレートとプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウム バッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。

電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表12に示した。 実施例50

実施例38で製造したN-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表13に示した。実施例51

実施例41で製造したN-エトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表14に示した。実施例52

実施例43で製造したN-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表15に示した。

実施例53

10

15

実施例46で製造したN-エトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウムテ トラフルオロボレートとプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表16に示した。

実施例54

25 実施例31で製造したN-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドとプロピレンカーボネート(キシダ化学株式

会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表17に示した。

実施例 5 5

- 5 実施例39で製造したNーメトキシメチルーNープロピルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドとプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表18に示した。
- 10 実施例56 ...

実施例31で製造したN-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムピストリフルオロメタンスルフォニルイミドとエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1 (V/V) (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレー

ド)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定 は実施例4と同様におこなった。測定結果を表19に示した。

実施例 5 7

15

実施例39で製造したN-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドとエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1(V/V)(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレー

20 ド)を種々濃度で混合し、混合溶液の電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定は実施例4と同様におこなった。測定結果を表20に示した。

〔表10〕

第4級アンモニウム塩:N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート(EOMMP-BF₄)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
20	12. 6
29	15. 0
40	14. 6
60	12. 7
80	9. 2
100	5. 4

〔表11〕

第4級アンモニウム塩: N-エチル-N-メトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (EMMP-BF4)

5 溶媒:プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0.
20	12. 7
29.	15. 5
35	15. 7
40	15. 6
50	15. 1
60	13. 5
80	9. 2

〔表12〕

第4級アンモニウム塩: N-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムテトラフルオロボレート (EEMP-BF4)

濃度(%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
20	12. 3
31	14. 9
40	14. 7
60	12. 7
80	8. 8

〔表13〕

第4級アンモニウム塩: N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテト ラフルオロボレート ($MMPP-BF_4$)

溶媒:プロピレンカーポネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	. 0
20	11. 8
40	13. 6
60	11. 3
80	飽和

5

〔表14〕

第4級アンモニウム塩: N-エトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレート (EMPP-BF4)

溶媒:プロピレンカーボネート (PC)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
20	11. 5
40	12. 9
60	10. 4
80	6. 5

10

〔表15〕

第4級アンモニウム塩: N-メトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウム テトラフルオロボレート($MMIP-BF_4$)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
20	8. 3
40	13. 5
60	10. 7
80	飽和

〔表16〕

第4級アンモニウム塩: N-エトキシメチル-N-イソプロピルピロリジニウム テトラフルオロボレート (EMIP-BF $_4$)

溶媒:プロピレンカーボネート(PC)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
. 0	0
20	11. 4
40	12. 9
60	9. 9
80	飽和

〔表17〕

第4級アンモニウム塩:N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビスト リフルオロメタンスルフォニルイミド(EOMMP-TFSI)

溶媒:プロピレンカーボネート(PC)

濃度(%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
. 0	0
20	8. 2
40	11. 4
60	11. 2
80	8. 7
100	5. 0

10

〔表18〕

第4級アンモニウム塩: N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(MMPP-TFSI)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
20	8. 0
40	11. 4
60	11. 1
80	8. 4
100	4. 6

〔表19〕

第4級アンモニウム塩: N-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムピストリフルオロメタンスルフォニルイミド(EOMMP-TFSI)

5 溶媒:エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート [EC/DMC=1/1 (V/V)]

濃度(%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	. 0
20	12. 3
30	15. 1
40	16. 8
50	16. 9
60	16. 1
80	11. 2
100	5. 0

〔表20〕

第4級アンモニウム塩: N-メトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムビス 10 トリフルオロメタンスルフォニルイミド (MMPP-TFSI)

溶媒:エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート [EC/DMC=1/1] (V/V)

濃度 (%)	電気伝導度/mScm ⁻¹ (25℃)
0	0
20	. 12. 2
30	14. 9
40	16. 5
50	16. 6
60	15. 3
80	10. 5
100	4. 6

<電気二重層キャパシタ用電解液の調製>

実施例58 (MMMP-BF₄/PC)

5 実施例20で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート(PC)(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。混合濃度は表21に掲げる通りとした。実施例59(MMMP-BF₄/DMC)

実施例20で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとジメチルカーボネート (DMC) (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。混合濃度は表22に掲げる通りとした。

実施例60 (MMMP-BF₄/EMC)

15

実施例20で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラ 20 フルオロボレートとエチルメチルカーボネート(EMC)(キシダ化学株式会社

25

製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30pm以下であることを確認した。混合濃度は表23に掲げる通りとした。

5 実施例 6 1 (MMMP-BF₄/DMC+EMC)

実施例20で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとジメチルカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)およびエチルメチルカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。混合濃度は表24に掲げる通りとした。実施例62(EOMMP-BF4/EMC)

実施例30で製造したN-エトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート(EMC)(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。混合濃度は表25に掲げる通りとした。

20 実施例63 (EMMP-BF₄/EMC)

実施例33で製造したNーエチルーNーメトキシメチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート(EMC)(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。混合濃度は表26に掲げる通りとした。

-5

10

20

実施例64 (EEMP-BF₄/EMC)

実施例36で製造したN-エトキシメチル-N-エチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート(EMC)(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。混合濃度は表27に掲げる通りとした。実施例65(EMPP-BF4/EMC)

実施例41で製造したN-エトキシメチル-N-プロピルピロリジニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート(EMC)(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30pm以下であることを確認した。混合濃度は表28に掲げる通りとした。

15 比較例18 (TEMA-BF₄/PC)

比較例11で製造したN, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60 で以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30 p p m 以下であることを確認した。混合濃度は表 29 に掲げる通りとした。

比較例19 (TEA-BF₄/PC)

比較例17で製造したテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートとプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)
25 とを、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの濃度が0.8Mになるように、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合

25

後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水 分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。混合濃 度は表30に掲げる通りとした。尚テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボ レートとジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネート(キシダ化学株式 会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で混合したが不溶であっ た。

比較例20 (EMI-BF₄/PC)

1-xチルー3-xチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(EMI-B F_4)とプロピレンカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリー 7 グレード)とを、種々濃度で、露点が-60 C以下の窒素雰囲気ドライボックス 内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式 会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7)で測定し、30 ppm以下であることを確認した。混合濃度は表 31 に掲げる通りとした。

比較例21 (TEMA-BF₄/EMC)

比較例11で製造したN, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm
 以下であることを確認した。混合濃度は表32に掲げる通りとした。

比較例22 (TEMA-BF₄/DMC)

比較例11で製造したN, N, N-トリエチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレートとジメチルカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下で

あることを確認した。混合濃度は表33に掲げる通りとした。

比較例23 (EMI-BF₄/EMC)

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、

種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。混合濃度は表34に掲げる通りとした。

比較例24 (EMI-BF₄/DMC)

10 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートとジメチルカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。混合濃度は表35に掲げる通りとした。

比較例 2 5

20

比較例7で製造したN-エチル-N-メトキシメチル-N, N-ジメチルアンモニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30pm以下であることを確認した。混合濃度は表36に掲げる通りとした。比較例26

比較例9で製造したN, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアン 25 モニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート (キシダ化学株式 会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下

の窒素雰囲気ドライポックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30pm以下であることを確認した。混合濃度は表37に掲げる通りとした。比較例27(MMEP-BF4/EMC)

5 比較例1で製造したN-メトキシエチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートとエチルメチルカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。混合濃度は表38に掲げる通りとした。

比較例28 (MMMPI-BF₄/EMC)

比較例3で製造したN-メトキシメチル-N-メチルピペリジニウムテトラフルオロボレート(MMMPI-BF₄)とエチルメチルカーボネート(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。混合濃度は表39に掲げる通りとした。

比較例29 (MMMM-BF₄/EMC)

20 比較例 5 で製造したN-メトキシメチル-N-メチルモルホリニウムテトラフルオロボレート (MMMM-BF₄) とエチルメチルカーボネート (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード)とを、種々濃度で、露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。混合濃度は表40に掲げる通りとした。

<混合状態の観察>

実施例 58~実施例 65 および比較例 18~比較例 29 で得られた各種組成物を、ドライボックス内で 4cc でずつ、スクリュー栓が付いたガラス容器に移し、ドライボックスの外に取り出した。各種溶液が入ったガラス容器を恒温槽に浸漬し、25 \mathbb{C} 、0 \mathbb{C} 、-30 \mathbb{C} でそれぞれ 5 時間保持し、目視で状態を確認した。結果を表 21 - 表 40 に示した。表において、「一」は二層分離を、「固」は固体状態を示す。

<電気伝導度の測定>

混合状態の観察後、分離していない、或いは固化していない液体状態の組成溶 10 液について、再度ドライボックス内から溶液を取り出し電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定には、導電率計(CDM210 Radiometer社製)を使用した。測定セルにはXE-100(Radiometer社製)を使用した。結果を、表21~表40に示した。

15 〔表21〕

NーメトキシメチルーNー	プロピレン	伝導度	伝導度	伝導度
メチルピロリジニウムテト	カーボネート	(25℃)	(0℃)	(−30℃)
ラフルオロボレート(wt%)	(wt%)	mScm ⁻¹	mScm ⁻¹	mScm ⁻¹
14. 5	85. 5	11. 8	6. 7	2. 3
17. 8	82. 2	13. 1	7. 4	2. 5
27	73	15. 4	8. 4	2. 6
35. 6	64. 4	15. 9	8. 4	2. 5
44. 3	55. 3	15. 7	8. 1	2. 4
71. 0	29. 0	13. 0	5. 7	1. 3

[表22]

NーメトキシメチルーN ーメチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	ジメチルカ ーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-10℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
2.0	80		_		_
40	60	16. 5	固	固	固
60	40	19. 2	10. 7	·固	固
65	35	18. 9	10. 4	7. 6	固
80	20	14. 9	7. 1	4. 9	1. 6

〔表23〕

N-メトキシメチル-N -メチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーポネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80		_	<u>—'</u>
40	60			<u> </u>
60	40		<u>·</u>	_
65	. 35	14. 8	8. 1	2. 5
80	20	11. 9	5. 6	1. 4
100wt%	0	7. 1	2. 5	0. 4

〔表24〕

Nーメトキシメチル ーNーメチルピロリ ジニウムテトラフル オロポレート (wt%)	ジメチル カーボネ ート (wt%)	エチルメ チルカー ボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
60	10	30	15. 6	8. 4	2. 6
60	20	20	16. 9	9. 1	2. 8
60	30	10	18. 0	9. 8	固

〔表25〕

NーエトキシメチルーN ーメチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80	_	_	— .
40	60	-		_
60	40	11. 9	6. 2	1. 9
80	20	9. 9	4. 3	1. 0
. 100wt%	0.	5. 4	1. 8	0. 2

〔表 2 6 〕

NーエチルーNーメトキ シメチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80	_	· -	
40	60	_		_
60	40	132	6. 9	0.8
80	20	10. 6	固	固

〔表27〕

N-エトキシメチル-N -エチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80	_	_	
40	60	8. 8	5. 3	2. 1
60	40	11. 8	6. 2	1. 8
80	20	9. 3	3. 9	0. 8

〔表28〕

NーエトキシメチルーNー プロピルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80	_	· –	_
40	60	7. 3	4. 2	1. 6
60	40	9. 1	4. 6	1. 3
80	20	6. 7	2. 5	固

〔表29〕

5 $(TEMA-BF_4/PC)$

N, N, N-トリエチルー N-メチルアンモニウム テトラフルオロボレート (wt%)	プロピレンカー ボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
10	90	10.0	5. 6	1. 9
20	80	14. 1	7. 8	2. 4
30	70 .	15. 4	7. 9	2. 2
38	62	15. 0	7. 6	固

[表30] (TEA-BF₄/PC)

テトラエチルアンモ	プロピレン	伝導度	伝導度	伝導度
ニウムテトラフルオ	カーポネート	(25℃)	(0℃)	(-30℃)
ロボレート (wt%)	(wt%)	mScm ⁻¹	·mScm ⁻¹	mScm ⁻¹
14. 5	85. 5	12. 0	塩の析出 が激しい	塩の析出 が激しい

[表31] (EMI-BF₄/PC)

エチルメチルイミダゾリウ	プロピレン	伝導度	伝導度	伝導度
ムテトラフルオロボレート	カーボネート	(25℃)	(0℃)	(−30℃)
(wt%)	(w t %)	mScm ⁻¹	∴mScm ⁻¹	mScm ⁻¹
. 20	80	15. 7	8. 4	2. 7
40	60	19. 8	10. 3	2. 8
60	40	20. 0	9. 4	2. 2
80	20	18. 2	7. 7	1. 5
100wt%	0 .	15. 3 ·	5. 9	· 固

〔表32〕(TEMA-BF₄/EMC)

N, N, N-トリエチルー N-メチルアンモニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
不溶:1>	99<	0. 00003		_

〔表33〕(TEMA-BF₄/DMC)

N, N, N-トリエチル-N	ジメチル	伝導度	伝導度	伝導度
ーメチルアンモニウムテト	カーボネート	(25℃)	(0C)	(−30℃)
ラフルオロボレート (wt%)	(wt%) _.	mScm ⁻¹	mScm ⁻¹	mScm ⁻¹
不溶:1>	99<	0. 00003		_

10 〔表34〕(EMI-BF₄/EMC)

			•	
1-エチル-3-メチル	エチルメチル	伝導度	伝導度	伝導度
イミダゾリウムテトラフ	カーボネート	(25℃)	(0℃)	(−30℃)
ルオロボレート (wt%)	(w t %)	mScm ⁻¹	mScm ⁻¹	mScm ⁻¹
20	80			•
40	60		_	_
60	· 40	_	-	_
80	. 20	18. 6	8. 7	2. 1
100wt%	0	15. 3	5. 9	固

(表35] (EMI-BF₄/DMC)

1-エチル-3-メチル	ジメチル	伝導度	伝導度	伝導度
イミダゾリウムテトラフ	カーボネート	(25℃)	(0℃)	(−30℃)
ルオロボレート (wt%)	(w t %)	mScm ⁻¹	mScm ⁻¹	mScm ⁻¹
20	80	_	_	
40	60	20. 3	12. 8	固
60	40	25. 4	13. 8	固
80	. 20	21. 9	10. 5	2. 6
100wt%	0	15. 3	5. 9	固

〔表36〕

NーエチルーNーメトキシ メチルーN, Nージメチル アンモニウムテトラフル オロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	. 伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
. 20	80			
40	60	.—	_	_
60	40 .		—	_
80	20	10.0	3. 9	0. 6
100wt%	0 .	4. 4	1. 0	0. 1

5

〔表37〕

N, NージエチルーNーメトキ シエチルーNーメチルアンモニ ウムテトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80		_	_
40	60		_	_
60	40	8. 1	3. 5	0.8
80	20	4. 7	1. 4	0. 1
100wt%	0	1. 2	0. 2	固

[表38] $(MMEP-BF_4/EMC)$

NーメトキシエチルーN ーメチルピロリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80	<u> </u>	_	_
-40	60	_	_	
60	40 ;	_		
80	20	6.6	2. 4	0. 4
100wt%	. 0	2. 8	0. 7	固

〔表39〕 (MMMPI-BF₄/EMC)

N-メトキシメチル-N -メチルピペリジニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーボネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80 .	_	· —.	– .
40	60			
60	40	_	_	-
80	20	4. 8	1. 4	0. 1
100wt%	0	0. 9	0. 1	固

5

〔表40〕 (MMMM-BF₄/EMC)

NーメトキシメチルーN ーメチルモルホリニウム テトラフルオロボレート (wt%)	エチルメチル カーポネート (wt%)	伝導度 (25℃) mScm ⁻¹	伝導度 (0℃) mScm ⁻¹	伝導度 (-30℃) mScm ⁻¹
20	80	-	_	_
40	60	_	_	_
60	40			
80	20	_	_	_
100wt%	0	固	固	固

10

15

20

実施例66~67および比較例30

<円筒型電気二重層キャパシタの製造等>

図1において、円筒型電気二重層キャパシタ1は円筒状密閉容器2を有し、その密閉容器2内に電極巻回体3、2つの円盤状集電体4、5および電解液が収容されている。

図2に示すように、電極巻回体3は、帯状正極6、帯状負極7およびそれらの一方、実施例では帯状正極6を挟む2つの帯状セパレータ8、9よりなる重合せ物を、帯状正極6の外側に在る一方の帯状セパレータ8が最も内側に位置するようにA1製巻心10を中心に渦巻状に巻回したものである。この場合、帯状正、負極6、間に存する他方の帯状セパレータ9は、外周の帯状負極7を覆うべく略一巻分だけ帯状負極7の終端より延出している。

帯状正極6は、それぞれ帯状集電体11およびその帯状集電体11の両面に積層形成された一対の分極性電極12を有する。帯状正極6において、集電体11両面の長手方向一側縁部は電極不存在領域であって正極端子との接続部13として機能する。帯状負極7は帯状正極6とは点対称の関係にあり、その集電体11両面の長手方向他側縁部は電極不存在領域であって負極端子との接続部14として機能する。

図1に示すように、密閉容器2はA1製有底筒形本体15と、その開口を閉鎖する蓋板16よりなる。その蓋板16は本体15に溶接されたA1製環状外周板17と、その外周板17の内周縁に外周溝18を嵌着させた電気絶縁性樹脂製環状中間板19と、その中間板19の内周溝20に外周凸部21を嵌着させたA1合金製筒状正極端子22を有する。

一方のA1合金製円盤状集電体4において、その中心に在るボス23は筒状正極端子22の中心孔24に嵌合してそれに溶接されている。また円盤部25は、

25 放射状に配列されて下方に突出する複数のV形凸条26を有し、それら凸条26 の底部に図2に示す帯状正極6の接続部13が溶接されている。

他方のA1合金製円盤状集電体5において、その中心に在るボス27は負極端子28である有底筒形本体15の底壁に溶接されている。また円盤部29は、放射状に配列されて上方へ突出する複数の山形凸条30を有し、それら凸条30の稜線部に図2に示す帯状負極7の接続部14が溶接されている。

5 電解液は、負極側円盤状集電体5のボス27に形成された注入孔31から密閉 容器2内に注入され、その後、注入孔31はゴム栓32により封鎖される。

図2に示す各分極性電極12は活性炭、導電フィラおよびバインダよりなる。原料として活性炭を80wt%,ケッチェンブラックEC 10wt%およびテフロン6J(商品名、三井デュポンフロロケミカル社製)10wt%を混練し、10 次いで混練物を用いて圧延を行い、厚さ150μmの電極シートを製作した。電極シートから幅103mm、長さ1400mmの複数の帯状分極性電極12を切出し、次いで2枚の分極性電極12と、幅109mm、長さ1400mm、厚さ30μmのアルミ箔よりなる帯状集電体11とを一対の加圧ローラを用い、線圧6tにて圧着して帯状正極6を製作した。また同様の方法で帯状負極7を製作した。

帯状正極6、帯状負極7および帯状正極6を挟む両帯状セパレータ8、9よりなる重合せ物を、帯状正極6の外側に在る一方の帯状セパレータ8が最も内側に位置するようにA1製巻心10を中心に渦巻き状に巻回して、外径D1が38.5mmで、長さが115mmの電極巻回体3を製造した。

20 電極巻回体3を、内径D2が39.5mmで、長さが120mmの有底筒形本 体15内に入れ、次いでその本体15内に実施例59~60および比較例18の 電解液を注入した。その後,注入孔31をゴム栓32により封鎖した。

上記のようにして作成された円筒型電気二重層キャパシタの耐久信頼性を確認 すべく、45℃の環境下にて、連続的に2.5 Vの電圧を印加した際の性能変化 を下記に示す。

<円筒型電気二重層キャパシタによる結果>

上記のようにして作成された円筒型電気二重層キャパシタの耐久信頼性を確認すべく、45℃の環境下にて、1000時間の間、連続的に2.5 Vの電圧を印加した際の1000時間後の性能を下表に示す。

5 表41、および図3~5において、静電容量、抵抗、発生ガス量の値は比較例 30の値を100とする相対値で表されている。

〔表41〕

電気二重層キャパシタ	電解液	電解液組成	静電容量 (%)	抵抗 .(%)	発生ガス (%)
実施例66	実施例 5 9	$\begin{array}{c} MMMP - BF_4 \\ \nearrow DMC \end{array}$	113	8 9	5 7
実施例67	実施例60	MMMP-BF ₄ /EMC	105	1 2 1	7 0
比較例30	比較例18	TEMA-BF ₄ /PC	·100	100	100

10 <電気二重層キャパシタの製造A>

実施例68

15

20

実施例58で調製された電解液を使用して図6の構造を有する電気二重層キャパシタAを製造した。電極33及び電極34は、活性炭を主成分とする電導性物質、バインダー、Nーメチルピロリドンとともに混練して得られたペーストをアルミニウム箔に150μmの厚さで塗工後、乾燥して得られたシート状電極を円板状に切り出したものである。容器体36、容器体37、スペーサー、スプリングは共にステンレス鋼製であり、セパレータは、ポリプロピレン不織布である。電気二重層キャパシタの組み立てはアルゴンガスを満たしたグローブボックス内でおこなった。電極33、電極34、容器体36、容器体37、スプリング、スペーサーは120℃の加熱下、24時間真空乾燥した後、グローブボックス内に持ち込んだ。実施例58の電気二重層キャパシタ用電解液を電極33、電極34、

セパレータに含浸させ、図6の構成で容器体36と容器体37をガスケットを介してかしめることによって電気二重層キャパシタを得た。

比較例31

実施例68において、実施例58で調製した電解液に代えて、比較例18で調製した電解液を使用した以外は、実施例68と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

比較例32

実施例68において、実施例58で調製した電解液に代えて、比較例19で調製した電解液を使用した以外は、実施例64と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

測定例

10

15

20

実施例68及び比較例31、比較例32で作製されたコイン型電気二重層キャパシタに関し、内部抵抗および静電容量を25℃、-30℃において測定した。コイン型セルを専用のホルダにセットした後、低温恒温槽に浸漬してコイン型セルの温度を一定に保つようにした。この際、ホルダ全体をビニール袋で覆い、コイン型セルが恒温槽内の冷媒に接液しないようにした。所定の温度に設定した恒温槽に、コイン型セルを浸漬し、4時間保持した後、電気二重層キャパシタの充放電を開始した。電流密度が2.0mAの定電流充電をおこない、電圧が2.5 Vに達した時点で定電圧充電に切り替えた。2.5 Vで120分保持した後、2.0mAの定電流放電をおこない、電圧が0Vに達した時点で低電圧放電に切り替え0Vで120分間保持した。放電の際の電気エネルギーの積算値から静電容量を算出した。また、放電直後の電圧降下の値と放電電流の値とからセルの内部抵抗を算出した。実施例68の25℃と-30℃における内部抵抗と静電容量を100とした際の比較例31と比較例32の結果を表42に示した。

[表42]

電気二重層	FF-ATTV-ST	- वर्ष क्षेत्र के क	内部排	氐抗	静電	容量
キャパシタ	電解液	電解液組成	-30℃	25℃	-30%	25℃
実施例68	実施例58	$\begin{array}{c} 1.5 \text{MMMMP} - \\ \text{BF}_4 / \text{PC} \end{array}$	100	100	100	100
比較例31	比較例18	$ \begin{array}{ccc} 1.5 \text{M} & \text{TEMA} \\ -\text{BF}_{4}/\text{PC} \end{array} $	122	134	99	89
比較例32	比較例19	0.8M TEA- BF ₄ /PC	147	192	98	91

<電気二重層キャパシタの製造B>

実施例69

5 次に、実施例59~61で調製された電解液を、図7の構造を有する容器に充填し、電気二重層キャパシタBを製造した。なお、第一の電極43及び第二の電極45は、いずれも活性炭を主成分とする電導性物質をバインダーと混練して、円板状に成形したものであり、第一の容器42及び第二の容器44は共にアルミニウム製であり、第一の電極43及び第二の電極45は、それぞれ電導性接着剤等により接着されている。また、隔離膜46は、レーヨン系抄紙である。

電気二重層キャパシタは、図7の構造、上記の材質の容器を150℃で、5時間真空乾燥した後、アルゴンガスを満たしたグローブボックス内で、実施例59~61で調製した電解液を注入することにより製造した。

比較例33~比較例36

15 実施例69において、実施例59~61で調製した電解液に代えて、比較例18、20、23および24で調製した電解液を使用した以外は、実施例69と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

<電気二重層キャパシタの反応電流値の測定>

実施例69及び比較例33で製造された電気二重層キャパシタに対し、充放電 20 試験装置を用いて段階的に電圧を印加し、各電圧毎に、電解液の分解によって生じる反応電流を測定することにより、実施例59~61と比較例18、20、2

3および24の電解液の耐電圧を求めた。

すなわち、まず25℃にて2.4∨まで定電流にて充電を行った後、2.4∨に て2時間保持充電した際の電解液の分解による反応電流値を測定した。次いで、 定電流にて所定電圧(0.1V)まで放電し、2.6Vまで定電流にて充電を行っ た後、2.6 Vにて2時間保持充電した際の反応電流値を測定した。以後同様に して、4.0 Vまで0.2 Vずつ段階的に電圧を上昇させていき、その度に反応電 流値を測定した。反応電流値が初めて0.1mAを超える電圧を耐電圧値とする。 結果を図8及び表43に示す。なお、この電気二重層キャパシタは、実際には約 2.5 Vで使用するが、この耐電圧値が高いほど長期の耐久性が優れていること が分かっている。 10

〔表43〕

電気二重層キャパシタ	電解液	電解液組成	耐電圧値 (V)	3.6 V における 反応電流 (m A)
実施例69	実施例 5 9	MMMP-BF ₄ /DMC	3. 7	0.05
実施例70	実施例60	MMMP-BF ₄ /EMC	3. 7	0.0
実施例71	実施例61	$MMMP-BF_4$ $/DMC+EMC$	3. 7	0. 0
比較例33	比較例18	TEMA-BF ₄ /PC	3.3	0.5
比較例34	比較例20	EMI-BF ₄ /PC	3. 1	2.5
比較例35	比較例23	EMI-BF ₄ /EMC	2. 9	5.0.
比較例36	比較例24	EMI-BF ₄ /DMC	2. 9	8. 1

実施例69~71で製造された電気二重層キャパシタは、3.2~3.4 Vまで、 15 反応電流が発生しなかったが、比較例33~36で製造された電気二重層キャパ シタでは、3.0 Vを超えると反応電流が発生した。また、実施例69~71で

製造された電気二重層キャパシタの方が、全ての電圧で反応電流が小さかった。以上より、実施例 $5\,9\sim6\,1$ の電解液(MMMP $-BF_4/DMC$ 、MMMP $-BF_4/EMC$ 、MMMP $-BF_4/DMC+EMC$)の方が、従来の電気二重層キャパシタ用電解液として一般的に用いられている比較例 $1\,8\,$ および $2\,0$ の電解液($TEMA-BF_4/PC$ 、 $EMI-BF_4/PC$)に比較して、耐電圧が高く、耐久性に優れていることが判った。更に、高い電圧においても反応電流値が小さいことより、高電圧で作動させても静電容量の低下が小さく、長期信頼性が高いことが判った。

<リチウム二次電池用電解液の調製>

10 実施例72

15

実施例20で得られたN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート(MMMP-BF₄)にリチウムテトラフルオロボレート(LibF₄)を<math>0.6Mの濃度で混合した。露点が-60C以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。

実施例73

実施例3で得られたN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(MMMP-TFSI)にリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を0.6 Mの濃度で混合した。露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。 実施例74

25 実施例 3 で得られたNーメトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス (トリ フルオロメタンスルホニル) イミド (MMMP-TFSI) にリチウムビス (ト リフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を 0.4 Mの濃度で、およびリチウムテトラフルオロボレート(LiBF₄)を 0.2 Mの濃度で混合した。露点が-60 C以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7)で測定し、 30 p p m 以下であることを確認した。

実施例75

実施例3で得られた $N-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(MMMP-TFSI)にリチウムビステトラフルオロボレート(LiBF<math>_4$)を0.6 Mの濃度で混合した。露点が-60 \mathbb{C} 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。

実施例3で得られたN-メトキシメチル-N-メチルピロリジニウムビス(トリ

実施例76

10

フルオロメタンスルホニル)イミド (MMMP-TFSI) と、エチレンカーボネート (EC)・エチルメチルカーボネート (EMC) の混合溶液 (キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード。ECとEMCの体積混合比がEC: EMC=1:3)とを種々濃度で混合し、この混合溶液にリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI)を0.6 Mの濃度で混合した。露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計 (平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。液組成は表44に掲げる通りとした。

比較例37

25 比較例 9 で得られたN, $N-ジェチル-N-メトキシェチル-N-メチルアンモニウムテトラフルオロボレート(<math>DEMME-BF_4$)にリチウムテトラフルオ

ロボレート($LiBF_4$)を 0.6Mの濃度で混合した。露点が-60 C以下の 窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7)で測定し、 30ppm以下であることを確認した。

5 比較例38

比較例10で得られたN, NージエチルーNーメトキシエチルーNーメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(DEMME-TFSI)にリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を0.6 Mの濃度で混合した。露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。

比較例39

15

20

比較例 10 で得られた N 、 N ージエチルーN ーメトキシエチルーN ーメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(DEMME - TFS I)にリチウムピス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を 0.4 Mの濃度で、およびリチウムテトラフルオロボレート(LiBF $_4$)を 0.2 Mの濃度で混合した。露点が -60 で以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測定装置 AQ-7)で測定し、30 ppm以下であることを確認した。

比較例40

比較例 $1\ 0\$ で得られたN, N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアンモニウムピス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(DEMME-TFS I)にリチウムテトラフルオロボレート($L\ i\ BF_4$)を $0.6\ M$ の濃度で混合した。露点が $-6\ 0\ C$ 以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混合した。混合後の

溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、平沼微量水分測 定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認した。

比較例41

5

実施例10で得られたN、N-ジエチル-N-メトキシエチル-N-メチルアン モニウムピス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (DEMME-TFS I)と、エチレンカーボネート(EC)・エチルメチルカーボネート(EMC) の混合溶液(キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード。ECとEM Cの体積混合比がEC:EMC=1:3)とを種々濃度で混合し、この混合溶液 にリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (LiTFSI) を 0. 6 Mの濃度で混合した。露点が-60℃以下の窒素雰囲気ドライボックス内で混 10 合した。混合後の溶液の水分をカールフィッシャー水分計(平沼産業株式会社製、 平沼微量水分測定装置AQ-7)で測定し、30ppm以下であることを確認し た。液組成は表44掲げる通りとした。

<電気伝導度の測定>

実施例72~実施例76および比較例37~比較例41の電解液の電気伝導度を 15 測定した。電気伝導度の測定には、導電率計 (CDM210 Radiomet er社製)を使用した。測定セルにはXE-100(Radiometer社 製)を使用した。結果を、表44~表46に示した。

〔表44〕

電解液	組成	電気伝導度 (mScm ⁻¹) (25℃)
実施例72	0.6M LiBF ₄ /MMMP-BF ₄	4.4
実施例73	O. 6M LiTFSI/MMMP-TFSI	1.9
実施例74	0. 4M LiTFSI+0. 2M LiBF ₄ /MMMP-TFSI	2.4
実施例75	0.6M LiBF ₄ /MMMP-TFSI	2.4
比較例37	0.6M LiBF ₄ /DEMME-BF ₄	0.8
比較例38	0.6M LiTFSI/DEMME-TFSI	1.0
比較例39	0. 4M LiTFSI+0. 2M LiBF ₄ /DEMME-TFSI	1.3
比較例40	0.6M LiBF ₄ /DEMME-TFSI	1.4

〔表45〕

リチウム塩濃度	実施例76の電解液の溶媒組成 (wt%)		電気伝導度
	MMMP-TFSI	EC+EMC(体積比 EC:EMC=1:3)	(mScm ⁻¹) (25℃)
O. 6M (LiTFSI)	0 :	100	7.1
	.1 0	9 0	8.8
	2 0	80.	9.7
	3 0	7 0	10.7
	4 0	6 0	10.0

5

〔表46〕

リチウム塩濃度	比較例41の電解液の溶媒組成(wt%)		電気伝導度
	DEMME-TFSI	EC+EMC(体積比 EC:EMC=1:3)	(mScm ⁻¹) (25℃)
O. 6M (LiTFSI)	0	100	7. 1
	1 0	9 0	8.5
	2 0	8 0	8.8
	3 0	7 0	9.4
	4 0	6 0	9.3

<リチウム二次電池の作製>

実施例77

20

25

図9に示すようなコイン型リチウム二次電池を作製した。図9において、49 は正極、50は負極、51はセパレーター、52は正極缶、53は負極缶、54 はガスケット、55はスペーサー、56はスプリングである。図9に示すリチウ 5 ム二次電池を以下に示す手順で作成した。正極缶52、負極缶53、スペーサー 55およびスプリング56はステンレス製のものを使用した。負極50には厚さ 200μmのリチウム金属箔を円形状に切り出したものを使用した。次に正極 4 9の作製を示す。LiCo〇。粉末と導電助剤のアセチレンプラックと結着剤の PVdFを85:10:5の重量比で混合し、N-メチルピロリドンを加えペー 10 スト状にした。これを厚さ30μmのアルミニウム箔上に電極塗工用アプリケー ターで均一に塗工した。これを120℃で8時間、真空乾燥した後、電極打ち抜 き機で円形状に切り出し正極49を得た。セパレータおよび切り出した正極に実 施例73で得られた電解液を含浸させておく。正極を正極缶52の底面に載せ、 その上にセパレーターを載置した後、ガスケット54を挿入した。その後、負極 15 50とさらにその上に、スペーサー55とスプリング56と負極缶53とを順々 にセパレーター上に載置し、コイン形電池かしめ機を使用して、正極缶52の開 口部分を内方へ折曲することにより封口しリチウム二次電池を作成した。

実施例78、ならびに比較例42、比較例43は、表47に示した電解液を使用した以外は実施例77と同様の操作をしてリチウム二次電池を作成した。上記の通り作成した電池を下記のようにして充放電試験を実施した。充電は0.21mAの一定電流でおこない、電圧が4.2 Vに到達した時点で4.2 Vで30分間定電圧充電した。放電は0.21mAの定電流でおこない電圧が3Vになるまで放電した。電圧が3Vに到達したら3Vで30分間保持し、以上の充電と放電を合わせて1サイクルとした。実施例77の充放電曲線を図10に示した。なお、実施例77の放電直後におけるiR損を100とした際の実施例78のiR損、

ならびに比較例42、比較例43のiR損を比較した結果を表47に示した。 〔表47〕

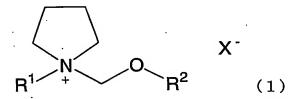
	電解液	iRドロップ
実施例77	実施例73	100
実施例78	実施例74	5 8
比較例42	比較例38	171
比較例43	比較例39	1 3 5

産業上の利用可能性

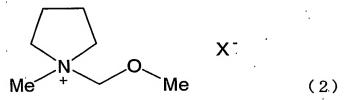
5 本発明の電解質を使用すれば、耐電圧、電気伝導性が高い電解液を提供することができ、溶媒に溶解した場合には、従来の固体状電解質を有機溶媒に溶解した電解液をしのぐ電気伝導性をもち、高濃度な電解質を含んだ電解液を提供することができ、その結果、高電圧、高放電容量、大電流放電性能を有する電気化学デバイスが得られる。また鎖状カーボネートへの溶解性にも優れ、高い耐電圧を要する用途にも好適に使用できる。

請求の範囲

1. 式(1)で表される第4級アンモニウム塩。



- 5 (式中、 R^1 は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示し、 R^2 は、メチル基あるいはエチル基を示す。 X^- は、含フッ素アニオンを示す。)
 - 2. 式(2)で表される第4級アンモニウム塩。



(式中、 X^- は、含フッ素アニオンを示す。Meはメチル基を示す。)

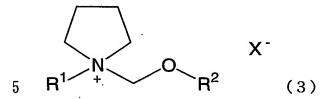
- 10 3. アニオン成分 X^- が、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、N (CF_3SO_2) $_2^-$ 、N ($CF_3CF_2SO_2$) $_2^-$ 、C (CF_3SO_2) $_3^-$ 、N (CF_3SO_2) (CF_3CO_2) $_3^-$ 、N (CF_3SO_2) (CF_3CO_2) $_3^-$ 、N (CF_3SO_2) (CF_3CO_2) $_3^-$ (CF_3SO_2) (CF_3CO_2) (CF_3CO_2) $_3^-$ (CF_3SO_2) (CF_3CO_2) ($CF_3CO_$
- 4. アニオン成分 X^- が、N(CF_3SO_2) $_2^-$ あるいは BF_4^- であることを 15 特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の第4級アンモニウム塩。
 - 5. アニオン成分 X^- が、 BF_4^- であることを特徴とする請求の範囲第2に記載の第4級アンモニウム塩。
 - 6. 請求の範囲第1~5項のいずれか1項記載の第4級アンモニウム塩のうち 少なくとも1種と、有機溶媒とを含んでなることを特徴とする組成物。
- 20 7. 有機溶媒が、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ニトリル化合物およびスルホン化合物から選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。

- 8. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメ チルカーボネート、アセトニトリルおよびスルホランから選ばれる1種または2 種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。
- 9. 有機溶媒が、プロピレンカーボネートであることを特徴とする請求の範囲 第6項に記載の組成物。
- 10. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。
- 11. 有機溶媒が、エチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。
- 10 12. 有機溶媒が、アセトニトリルであることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。
 - 13. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる2種以上の混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。
 - 15 14. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の組成物。
 - 15. 請求の範囲第4項または第5項いずれか1項記載の第4級アンモニウム 塩のうち少なくとも1種と、有機溶媒とを含んでなることを特徴とする組成物。
 - 16. 有機溶媒が、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ニトリル化合物お 20 よびスルホン化合物から選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特 徴とする請求の範囲第15項に記載の組成物。
 - 17. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリルおよびスルホランから選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲
 - 25 第15項に記載の組成物。
 - 18. 有機溶媒が、プロピレンカーボネートであることを特徴とする請求の範

- 囲第15項に記載の組成物。
- 19. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲 第15項に記載の組成物。
- 20. 有機溶媒が、エチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求の 5 範囲第15項に記載の組成物。
 - 21. 有機溶媒が、アセトニトリルであることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の組成物。
 - 22. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる2種以上の混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の組成物。
 - 23. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の組成物。
 - 24. 請求の範囲第5項記載の第4級アンモニウム塩と、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボ
- 15 ネートから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を含むことを特徴とする組成物。
 - 25. 請求の範囲第5項記載の第4級アンモニウム塩とジメチルカーボネートからなる組成物。
 - 26. 請求の範囲第5項記載の第4級アンモニウム塩を重量濃度40%以上含有することを特徴とする請求の範囲第25項に記載の組成物。
- 20 27. 請求の範囲第5項記載の第4級アンモニウム塩とエチルメチルカーボネートからなる組成物。
 - 28. 請求の範囲第5項記載の第4級アンモニウム塩を重量濃度65%以上含有することを特徴とする請求の範囲第27項に記載の組成物。
 - 29. 請求の範囲第5項記載の第4級アンモニウム塩と、ジメチルカーボネー
- 25 トおよびエチルメチルカーボネートからなる組成物。
 - 30. 請求の範囲第5記載の第4級アンモニウム塩とプロピレンカーボネート

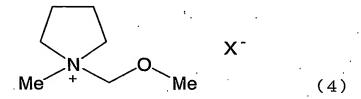
からなる組成物。

- 31. 請求の範囲第5項記載の第4級アンモニウム塩を重量濃度20~60% 含有することを特徴とする請求の範囲第30項に記載の組成物。
- 32. 式(3)で表される電解質。



(式中、 R^1 は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 R^2 は、メチル基あるいはエチル基を示す。 X^- は、含フッ素アニオンを示す。)

33. 式(4)で表される電解質。



- 10 (式中、X⁻は、含フッ素アニオンを示す。Meはメチル基を示す。)
 - 34. $P=オン成分X^-が、CF_3CO_2^-、CF_3SO_3^-、N(CF_3SO_2)_2$ つ、N(CF_3CF_2SO_2)2 つ、C(CF_3SO_2)3 つ、N(CF_3SO_2)(CF_3CO) つ、BF₄ ついずれかであることを特徴とする請求の範囲第 3 2 項または第 3 3 項に記載の電解質。
- 15 35. アニオン成分 X^- が、N(CF_3SO_2) $_2$ あるいは BF_4 であることを特徴とする請求の範囲第32項または33項に記載の電解質。
 - 36. アニオン成分 X^- が、 BF_4^- であることを特徴とする請求の範囲第33項に記載の電解質。
- 37. 請求の範囲第32~36項のいずれか1項記載の電解質のうち少なくと 20 も1種類以上を含むことを特徴とする電気化学デバイス用電解液。
 - 38. 請求の範囲第32~36項のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも1種と、有機溶媒とを含んでなることを特徴とする電気化学デバイス用電解液。

- 39. 請求の範囲第32~36項のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも1種類以上を有機溶媒に電解質濃度が0.1M以上になるように溶解したことを特徴とする電気化学デバイス用電解液。
- 40. 請求の範囲第32~36項のいずれか1項記載の電解質以外の電解質を 5 添加したことを特徴とする請求の範囲第37項または第39項記載の電気化学デ バイス用電解液。
 - 41. 有機溶媒が、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ニトリル化合物およびスルホン化合物から選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。
- 10 42. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリルおよびスルホランから選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。
 - 43. 有機溶媒が、プロピレンカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。
 - 44. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲 第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。
 - 45. 有機溶媒が、エチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用電解液。
- 20 46. 有機溶媒が、アセトニトリルであることを特徴とする請求の範囲第項3 8項に記載の電気化学デバイス用電解液。
 - 47. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる2種以上の混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化学デバイス用
- 25 電解液。

48. 有機溶媒が、ジメチルカーポネートおよびエチルメチルカーポネートか

らなる混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第38項に記載の電気化 学デバイス用電解液。

- 49. 請求の範囲第36記載の電解質とジメチルカーボネートからなる電気化学デバイス用電解液。
- - 51. 請求の範囲第36記載の電解質とエチルメチルカーボネートからなる電気化学デバイス用電解液。
- 52. 請求の範囲第36記載の電解質を重量濃度65%以上含有することを特10 徴とする請求の範囲第51項に記載の電気化学デバイス用電解液。
 - 53. 請求の範囲第36記載の電解質と、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる電気化学デバイス用電解液。
 - 54. 請求の範囲第36記載の電解質とプロピレンカーボネートからなる電気 化学デバイス用電解液。
- 15 5 5 請求の範囲第 3 6 記載の電解質を重量濃度 2 0 ~ 6 0 %含有することを 特徴とする請求の範囲第 5 4 項に記載の電気化学デバイス用電解液。
 - 5 6. 請求の範囲第32~36のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも 1種を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解液。
 - 57. 請求の範囲第32~36のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも
- 20 1種と、有機溶媒とを含んでなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解液。
 - 58. 有機溶媒が、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ニトリル化合物およびスルホン化合物から選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。
- 25 59. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチル メチルカーボネート、アセトニトリルおよびスルホランから選ばれる1種または

- 2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第57項に記載の電気二 重層キャパシタ用電解液。
- 60. 有機溶媒が、プロピレンカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。
- 5 61. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲 第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。
 - 62. 有機溶媒が、エチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求の 範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。
- 63. 有機溶媒が、アセトニトリルであることを特徴とする請求の範囲第57
- 10 項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。
 - 64. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる2種以上の混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。
- 65. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートか 15 らなる混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第57項に記載の電気二 重層キャパシタ用電解液。
 - 66. 請求の範囲第36項記載の電解質と、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解液。
- 20 67. 請求の範囲第36項記載の電解質と、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解液。
 - 68. 請求の範囲第36項記載の電解質とプロピレンカーボネートからなる電 気二重層キャパシタ用電解液。
- 25 69. 請求の範囲第36項記載の電解質とジメチルカーボネートからなる電気 二重層キャパシタ用電解液。

- 70. 請求の範囲第36項記載の電解質を重量濃度40%以上含有することを 特徴とする請求の範囲第69項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。
- 71. 請求の範囲第36項記載の電解質とエチルメチルカーボネートからなる電気二重層キャパシタ用電解液。
- 5 72. 請求の範囲第36項記載の電解質を重量濃度65%以上含有することを 特徴とする請求の範囲第71項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。
 - 73. 請求の範囲第36項記載の電解液とジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる電気二重層キャパシタ用電解液。
- 74. 請求の範囲第36項記載の電解質とプロピレンカーポネートからなる電10 気二重層キャパシタ用電解液。
 - 75. 請求の範囲第36項記載の電解質を重量濃度20~60%含有することを特徴とする請求の範囲第74項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液。
- 76. 請求の範囲第32~35項のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも1種とLi塩電解質とを含んでなることを特徴とするリチウム二次電池用電解 15 液。
 - 77. 請求の範囲第32~35項のいずれか1項記載の電解質のうち少なくとも1種とLi塩電解質および有機溶媒とを含んでなることを特徴とするリチウム二次電池用電解液。
- 78. 有機溶媒が、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状エーテル、鎖 20 状エーテル、ニトリル化合物およびスルホン化合物から選ばれる1種または2種 以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウムニ 次電池用電解液。
 - 79. 有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリル、スルホラン、1.
- 25 2 ージメトキシエタンおよびテトラヒドロフランから選ばれる1種または2種以上の有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウム二次

電池用電解液。

- 80. 有機溶媒が、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2ージメトキエタン、およびテトラヒドロフランから選ばれる2種以上の混合有機溶媒であることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウム二次電池用電解液。
- 81. 有機溶媒が、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートからなる混合溶媒であることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウム二次電池用電解液。
- 82. 有機溶媒が、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートからな 10 る混合溶媒であることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウム二次電 池用電解液。
 - 83. 有機溶媒が、エチレンカーボネートであることを特徴とする請求の範囲第77項に記載のリチウム二次電池用電解液。
- 84. 有機溶媒が、ジメチルカーボネートであることを特徴とする請求の範囲 第77項に記載のリチウム二次電池用電解液。
 - 85 有機溶媒が、エチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求の 範囲第77項に記載のリチウム二次電池用電解液。
 - 86. 請求の範囲第37~55項のいずれか1項記載の電気化学デバイス用電解液を用いたことを特徴とする電気化学デバイス。
- 20 87. 前記電気化学デバイスが電気二重層キャパシタ又は二次電池であることを特徴とする請求の範囲第86項記載の電気化学デバイス。
 - 88. 請求の範囲第56項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ
- 89. 請求の範囲第57項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたこ 25 とを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 90. 請求の範囲第58項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたこ

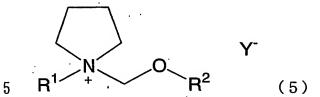
とを特徴とする電気二重層キャパシタ。

- 91. 請求の範囲第59項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- 92. 請求の範囲第60項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたこ
- 5 とを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 93. 請求の範囲第61項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 94. 請求の範囲第62項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- 10 95. 請求の範囲第63項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 96. 請求の範囲第64項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 97. 請求の範囲第65項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたこ とを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 98. 請求の範囲第66項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 99. 請求の範囲第67項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 20 100. 請求の範囲第68項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 101. 請求の範囲第69項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 102. 請求の範囲第70項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いた
 - 25 ことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 103. 請求の範囲第71項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いた

- ことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- 104. 請求の範囲第72項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- 105. 請求の範囲第73項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 106. 請求の範囲第74項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
 - 107. 請求の範囲第75項に記載の電気二重層キャパシタ用電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- 10 108. 請求の範囲第76項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。
 - 109. 請求の範囲第77項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。
- 110. 請求の範囲第78項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたこと を特徴とするリチウム二次電池。
 - 111. 請求の範囲第79項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。
 - 112. 請求の範囲第80項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。
- 20 113. 請求の範囲第81項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。
 - 114. 請求の範囲第82項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。
- 115. 請求の範囲第83項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたこと 25 を特徴とするリチウム二次電池。
 - 116. 請求の範囲第84項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたこと

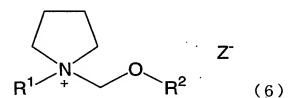
を特徴とするリチウム二次電池。

- 117. 請求の範囲第85項に記載のリチウム二次電池用電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。
- 118. 式(5)で表される第4級アンモニウム塩。



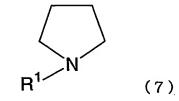
(式中、 R^1 は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 R^2 は、メチル基あるいはエチル基を示す。 Y^- は、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $Me\ OCO_2^-$ を示す。)

- 119. R¹およびR²がメチル基である請求の範囲第118項に記載の第4 10 級アンモニウム塩。
 - 120. 式(6)で表される第4級アンモニウム塩。



(式中、 R^1 は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 R^2 は、メチル基あるいはエチル基を示す。 Z^- は、1/2 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、1/2 SO_4^{2-} 、 $C1O_4^-$ 、 CH_3 CO_2^- 、 OH^- を示す。)

- 121. R^1 および R^2 がメチル基である請求の範囲第120項に記載の第4. 級アンモニウム塩。
- 122. 式(7)のアルキルピロリジンと式(8)の化合物とを反応させることを特徴とする、式(5)で表される第4級アンモニウム塩の製造方法。



15

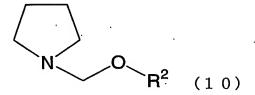
20

(式中、R¹は、上記と同じ。)

$$Y \longrightarrow O R^2$$
 (8)

(式中、R²およびYは、上記と同じ。)

123. 式(10)のアルコキシピロリジンと式(11)の化合物とを反応さ せることを特徴とする、式(5)で表される第4級アンモニウム塩の製造方法。

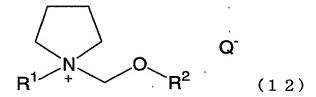


(式中、R²は、上記と同じ。)

$$R^1$$
—Y (11)

(式中、R¹およびYは、上記と同じ。)

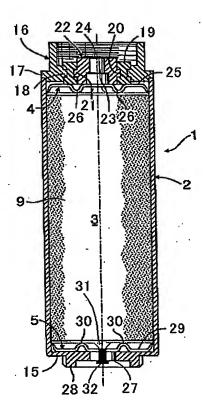
10 124. 式(12)で表される第4級アンモニウム塩。

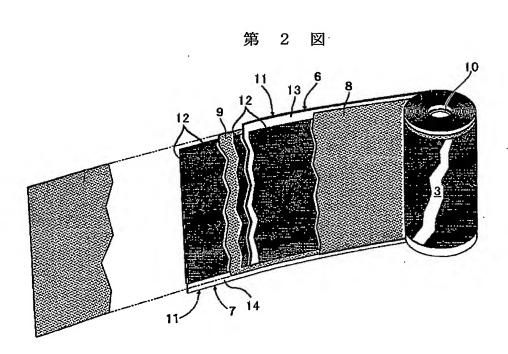


(式中、 R^1 は、炭素 1 から 4 の直鎖又は分岐のアルキル基を示す。 R^2 は、メチル基あるいはエチル基を示す。 Q^- は R^1 OCO $_2^-$ を示す。)

1 2 5. R¹およびR²がメチル基である請求の範囲第124項に記載の第4 15 級アンモニウム塩。

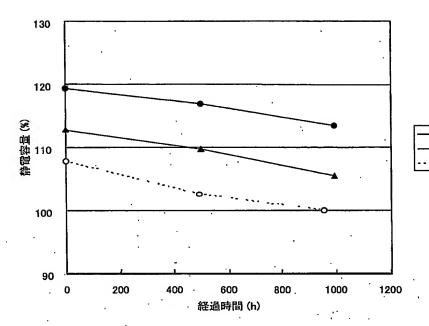
第 1 図





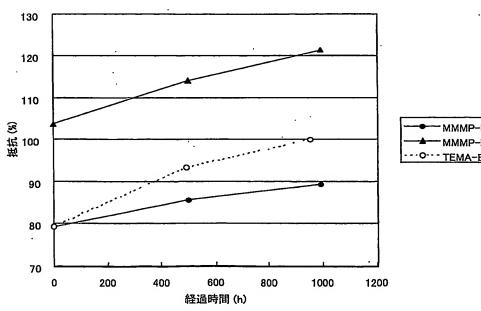
Rest Available Copy

第 3 図



► MMMP-BF4/DMC (実施例66) ► MMMP-BF4/EMC (実施例67) ► TEMA-BF4/PC (比較例30)

第 4 図

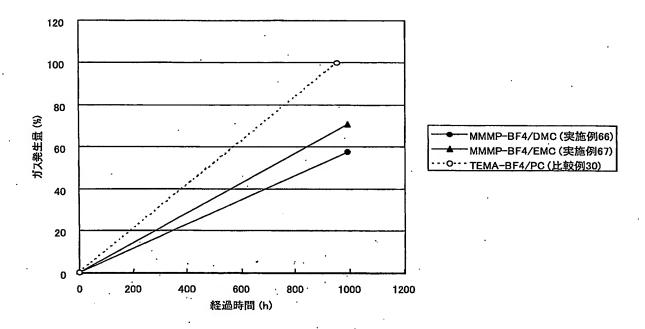


→ MMMP-BF4/DMC (実施例66)

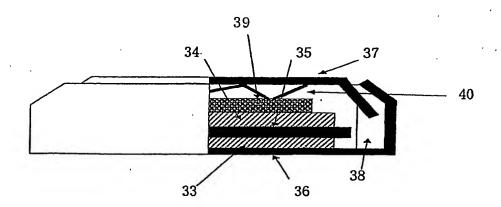
→ MMMP-BF4/EMC (実施例67)

··O··· TEMA-BF4/PC (比較例30)

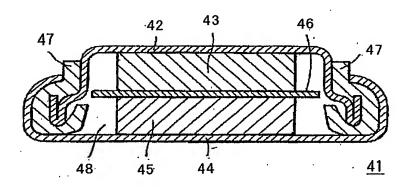
第 5 図



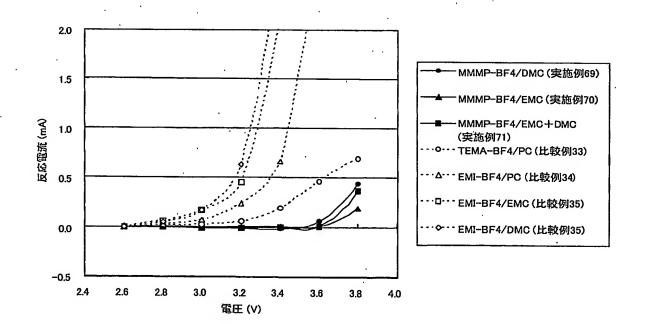
第 6 図



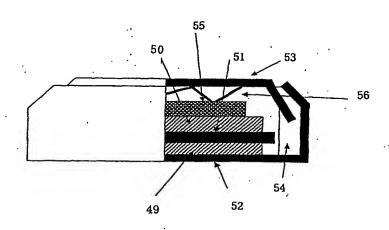
第 7 図



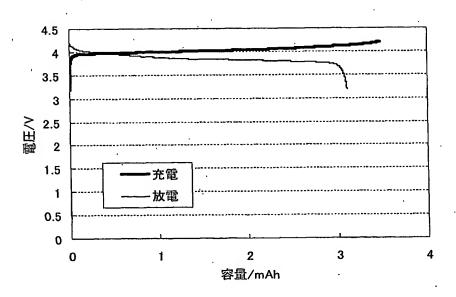
第 8 図



第 9 図.



第 10 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		PCT/JP2	004/009623		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C07D295/08, H01M10/40, H01G9/038						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS SEA				•		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C07D295/08, H01M10/40, H01G9/038						
	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) REGISTRY (STN), CAOLD (STN), CAPLUS (STN)						
C. DOCUMEN	TS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where appro			Relevant to claim No.		
, X	WO 2002/076924 A1 (Nisshinbo I 03 October, 2002 (03.10.02), Full text; particularly, Claims example 3 & EP 1380569 A1 & US 2		3	1-4,6-23, 32-35,37-48, 56-65,76-97, 108-125 5,24-31,36, 49-55,66-75, 98-107		
x	PERNAK, J. et al., Antistatic pyrrolidinium, morpholinium, an chlorides with alkoxymethyl and groups, Tenside, Surfactants, NVol.30, No.5, p.328-30	nd pyridinu d alkylthio	m methyl	118,119,122, 123		
× Further do	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent fam	nily annex.			
"A" document d to be of part "E" carlier appli filing date "L" document w cited to est special rease "O" document re "P" document p	efining the general state of the art which is not considered icular relevance cation or patent but published on or after the international which may throw doubts on priority claim(s) or which is ablish the publication date of another citation or other on (as specified) eferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ublished prior to the international filing date but later than	date and not in co the principle or th X" document of part considered nove step when the doc Y" document of part considered to in combined with on being obvious to	onflict with the application with the inicular relevance; the cannot be considered to the consideration of the consideration of the cannot be consideration of the cannot be consideration of the cannot be ca	laimed invention cannot be dered to involve an inventive laimed invention cannot be step when the document is documents, such combination art		
	Date of the actual completion of the international search 05 October, 2004 (05.10.04) Date of mailing of the international search report 26 October, 2004 (26.10.04)					
	se Patent Office	Authorized officer				
Form PCT/ISA/2	Facsimile No. Telephone No. Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No:
PCT/JP2004/009623

	<u> </u>	PCT/JP20	004/009623		
(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevan		Relevant to claim No.		
P,X	JP 2004-006803 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Full text; particularly, Claims; formula (compound, examples 7, 8, 17 & EP 1365427 A2 & US 2003/202316	5,	1-125		
٠		•			

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C07D295/08, H01M10/40, H01G9/038

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C07D295/08, H01M10/40, H01G9/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CAOLD (STN); CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献				
引用文献の				
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号		
X	WO 2002/076924 A1 (日清紡績株式会社) 2002.10.03 全文、特に特許請求の範囲及び合成例3参照 &EP 1380569 A1 &US 2004/094741 A1	1-4, 6-23, 32- 35, 37-48, 56- 65, 76-97, 108 -125		
A		5, 24-31, 36, 49-55, 66-75, 98-107		

x C欄の続きにも文献が列挙されている。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せん よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.10.2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

榎本 佳予子

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (2004年1月)

9638

_		国際調査報告 国際田原番号 アピエノ リア 200		
	C(続き).	関連すると認められる文献		
	引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
	X	PERNAK, J. et al., Antistatic properties of pyrrolidinium, morpholinium, and pyridinum chlorides with alkoxymethyl and alkylthiomethyl groups, Tenside, Surfactants, Detergents, 1993, Vol. 30, No. 5, p. 328-30	118, 119, 122, 123	
	PX	JP 2004-006803 A (旭硝子株式会社) 2004.01.08 全文、特に特許請求の範囲、式6の化合物及び例7、8、17参照 &EP 1365427 A2 &US 2003/202316 A1	1–125	
	ļ. 			
•			, ,	
	:			
	· · ·			
٠,				
	;			